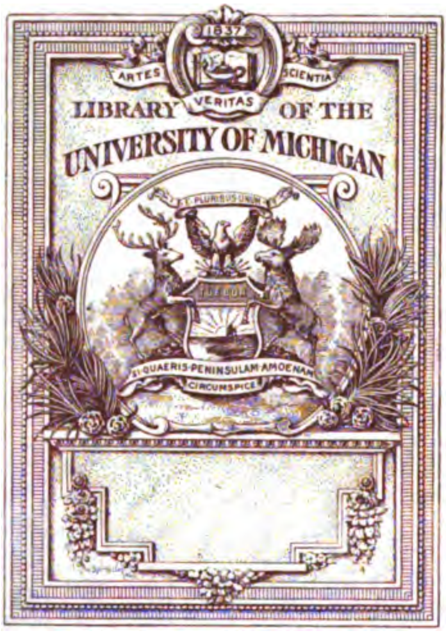

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA, M. DELBRÜCK-BERLIN, J. M. EDER-WIEN, TH. FISCHER-BERLIN, P. FRIEDLAENDER-WIEN, C. HAEUSSERMANN-LUDWIGSBURG, A. HERZFELD-BERLIN, K. A. HOFMANN-MÜNCHEN, J. LEWKOWITSCH-LONDON, A. MORGEN-HOHENHEIM, M. NIERENSTEIN-LIVERPOOL, F. QUINCKE-LEVERKUSEN, O. SACKUR-BRESLAU, K. SPIRO-STRASSBURG I. E.

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

XVI. JAHRGANG 1906

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1907

VORWORT.

Den Bericht über physikalische Chemie konnte diesmal Herr Prof. Coehn infolge anderweitiger Beanspruchung nicht bearbeiten. Herr Dr. O. Sackur in Breslau hatte die Freundlichkeit, an seine Stelle zu treten, was um so dankbarer anzuerkennen ist, als er durch die Umstände genötigt war, seinen Bericht in kürzester Zeit fertigzustellen. — Ferner ist Herr Prof. W. Küster von der Berichterstattung über physiologische Chemie zurückgetreten. Für seine sechsjährige Mitarbeit spricht ihm der Herausgeber auch an dieser Stelle den besten Dank aus. Herr Prof. K. Spiro in Straßburg hatte die Güte, das genannte Referat zu übernehmen. — Endlich erlitt die Abfassung des Berichtes über das Hüttenfach eine beträchtliche Verzögerung. Um die rechtzeitige Herausgabe des 16. Jahrganges nicht zu gefährden, mußte dieses Kapitel ausnahmsweise an den Schluß des Ganzen gestellt werden.

Braunschweig, Anfang Juli 1907.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

VERZEICHNIS DER MITARBEITER.

Professor Dr. H. Beckurts, Geh. Medizinalrat, Braunschweig: Pharmazeutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff, K. Staatsrat, Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. M. Delbrück, Geh. Rat, und O. Mohr, Berlin: Gärungsgewerbe.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rat, und Professor E. Valenta, Wien: Photographie.

Privatdozent Dr. Th. Fischer, Berlin: Hüttenfach.

Professor Dr. P. Friedlaender, Wien: Teer- und Farbenchemie; Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeussermann, Ludwigsburg: Brenn- und Explosivstoffe.

Professor Dr. A. Herzfeld und C. Heinrici, Berlin: Technologie der Kohlehydrate.

Professor Dr. K. A. Hofmann, München: Anorganische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch, London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. Richard Meyer, Geh. Rat, Braunschweig: Teer- und Farbenchemie (vertreten durch Professor Dr. P. Friedlaender).

Professor Dr. A. Morgen und G. Fingerling, Hohenheim: Agrikulturchemie.

Dr. M. Nierenstein, Liverpool: Gerberei.

Dr. F. Quincke, Leverkusen: Anorganisch-chemische Großindustrie.

Privatdozent Dr. O. Sackur, Breslau: Physikalische Chemie.

Professor Dr. K. Spiro, Straßburg i. E.: Physiologische Chemie.

INHALTSVERZEICHNIS.

IX.

Physikalische Chemie.

Von

O. Sackur.

Biographisches. Am 7. August 1906 starb Prof. Dr. Hans Jahn (geb. 1853). Wie so viele Führer in der physikalischen Chemie hatte er seine wissenschaftliche Laufbahn mit Arbeiten aus der organischen Chemie begonnen, die er unter A. W. v. Hofmann studierte. Auf dessen Empfehlung kam er als Assistent und später Professor nach Athen, siedelte jedoch bald nach Wien über, wo er sich 1877 habilitierte. 1884 ging er als Privatdozent nach Graz und 1889 in gleicher Eigenschaft nach Berlin. Hier wurde er 1896 zum außerordentlichen Professor, 1898 zum Abteilungsvorstand des II. Chemischen Institutes und wenige Wochen vor seinem Tode zum Geh. Regierungsrat ernannt. Jahns bedeutendste Arbeiten behandeln die Thermodynamik der elektrolytischen Vorgänge. Er bewies experimentell die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte und die der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung. Dann folgen eine Reihe von Arbeiten über thermochemische und elektrochemische Dinge, über die magnetische Drehung der Polarisationsebene, über galvanische Polarisation usw. In den letzten Jahren (seit 1898) beschäftigten ihn sehr sorgfältige Untersuchungen über die elektromotorischen Kräfte, die Überführungszahlen und die Gefrierpunktserniedrigungen in wässerigen Lösungen, die die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz aufklären sollten. Auch literarisch war Jahn mit Erfolg tätig: 1882 erschienen seine Grundzüge der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie (2. Aufl. 1892) und 1895 sein Grundriß der Elektrochemie (2. stark vermehrte Aufl. 1905). Alle seine Arbeiten zeichnen sich durch ihre überaus sorgfältige experimentelle Durchführung und die streng mathematische Behandlungsweise des Stoffes aus. Ihre Ergebnisse behalten daher dauernden Wert. Ebenso unvergänglich aber ist bei allen

denen, denen es vergönnt war, mit Jahn im Laboratorium zu arbeiten oder seine Vorlesungen zu hören, die Erinnerung an die Begeisterung, mit der er unsere Wissenschaft pflegte und lehrte, und an die warme Freundschaft, die er für jeden seiner Schüler bewies.

Am 21. April starb in Meran an einem Herzleiden Wilhelm Meyerhoffer. Meyerhoffers Bedeutung lag im wesentlichen auf dem Gebiete der Phasenlehre, die er experimentell wie theoretisch seit 1888 zum größten Teil gemeinsam mit van 't Hoff erfolgreich bearbeitet hat. Seine Abhandlungen über die Spaltung und Bildung von Doppelsalzen, die Gleichgewichtsverhältnisse reziproker Salzpaare und von Racemkörpern sind für Mineralogie und Chemie von der gleichen Bedeutung. Besonders glücklich war er in der Schaffung von Namen, wie „Bodenkörper", „Umwandlungsintervall" usw., die sich durch ihre Prägnanz und Klarheit rasch eingebürgert haben. Seine literarische Tätigkeit bestand in der Abfassung eines Buches über „Stereochemie" und in der Mitarbeiterschaft an der dritten Auflage des Landolt-Börnstein.

Einen schweren Verlust hat ein Zweig der physikalischen Chemie, nämlich die radioaktive Forschung, durch den Unfall erlitten, dem am 19. April Pierre Curie zum Opfer fiel. Wenn auch Curie seiner Ausbildung und seiner Arbeitsweise nach nicht Chemiker, sondern Physiker war, so haben doch seine, zum Teil gemeinsam mit seiner Frau ausgeführten grundlegenden Arbeiten über das Radium und seine Eigenschaften der Chemie ein völlig neues Gebiet von ungeahnter Tragweite erschlossen.

Auch die angewandte physikalische Chemie hat den Tod eines ihrer führenden Geister zu beklagen. Von allen ihren Zweigen ist die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren der erfolgreichste gewesen, und die beiden Männer, die diese Industrie geschaffen haben, sind in den letzten Jahren dahingegangen. Clemens Winkler hatte im Jahre 1875 zum ersten Male die fabrikationsmäßige Herstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch die katalytische Wirkung des Platins vorgenommen und Rudolf Knietsch hat dieses Verfahren in der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch langjährige, äußerst mühevolle Arbeiten zu seiner jetzigen Vollkommenheit entwickelt. Knietsch hat sich noch durch eine Reihe weiterer hervorragender Arbeiten ausgezeichnet. Zu nennen sind namentlich die fabrikationsmäßige Verflüssigung des Chlors, die ihm durch den systematischen Ausschluß von Feuchtigkeit aus den Kompressionspumpen gelang, sowie seine Mithilfe an der technischen Synthese des Indigo. Er starb am 28. Mai 1906.

In Ludwig Boltzmann (gest. 6. Sept.) und Paul Drude (gest. 5. Juli 1906) hat die Wissenschaft zwei Physiker allerersten Ranges verloren, ein Geschick, daß um so tragischer ist, als beide Forscher durch eigene Hand ihrem Leben ein Ziel setzten. Ihre Erwähnung an dieser Stelle wird bei den engen Beziehungen gerechtfertigt erscheinen, die stets zwischen Physik und Chemie bestanden und durch das Wirken beider Forscher gepflegt wurden. Boltzmanns klassische Arbeiten behandeln die Thermodynamik und die kinetische Gastheorie. Er gab als erster eine mechanische Deutung der Entropie von Gasen als Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ihres Bewegungszustandes und schuf damit die Grundlage, auf der alle weiteren Arbeiten über die bei chemischen Reaktionen eintretenden Änderungen der Entropie und freien Energie aufbauen müssen, falls sie eine mechanische Erklärung dieser energetischen Verhältnisse anstreben. Auch die erste kinetische Ableitung des Dulong-Petitschen Gesetzes rührt von ihm her. Er war in seinem naturwissenschaftlichen Denken strenger Atomistiker und hat mehrfach in den Streit über Atomistik und Energetik in ebenso temperamentvoller wie sachlicher Weise eingegriffen. Auch hierdurch sowie vor allem durch die noch kurz vor seinem tragischen Tode erschienenen populärwissenschaftlichen Vorträge, die in meisterhafter Klarheit schwierige Gebiete der theoretischen Physik behandeln, wird er sich den wärmsten Dank vieler Chemiker erworben haben.

Drudes Schaffen war dem neuesten Zweige der Physik, der Elektronentheorie gewidmet, und zwar vornehmlich ihrer Bedeutung für die optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Stoffe. Er erklärte deren Zusammenhang mit der chemischen Konstitution durch die Bewegung der freien Elektronen und eröffnete hierdurch Perspektiven, deren Erfüllung hoffentlich einer nicht allzu fernen Zukunft vorbehalten bleibt.

Literatur. Von Wilhelm Ostwalds „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ [1]) ist eine neue Lieferung erschienen, und zwar die erste des zweiten Teiles der Verwandtschaftslehre, welch' letztere den dritten Teil des zweiten Bandes des gesamten Werkes ausmacht. Ihr Inhalt umfaßt das Kapitel über feste Lösungen und den Anfang eines Kapitels über Adsorption. Diese beiden ebenso schwierigen wie wichtigen Gebiete sind mit der bekannten Gründlichkeit und Klarheit behandelt und wohl überhaupt zum ersten Male ausführlich dargestellt. Eine große Anzahl ausgezeichneter Figuren erleichtert das Verständnis, so daß die physikalischen

[1]) Leipzig, Wilhelm Engelmann.

Chemiker dem Verfasser zu größtem Danke verpflichtet sind und die Fortsetzung und Beendigung dieses „standard work" mit Ungeduld erwarten werden.

F. W. Küster hat ein „Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie"[1]) in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen geschrieben. In einem ausführlichen Vorwort glaubt der Verfasser sich rechtfertigen zu müssen, daß er die große Zahl ausgezeichneter Lehrbücher, die besonders die deutsche Literatur über dieses Gebiet besitzt, durch sein eigenes Werk noch vermehrt hat. Zur Begründung hebt er mit Recht die bedauerliche Tatsache hervor, daß die Errungenschaften der modernen theoretischen Chemie trotz ihrer großen Bedeutung noch lange nicht Allgemeingut aller Chemiker, geschweige denn aller Naturwissenschaftler geworden sind, sondern nur der relativ kleinen Anzahl derjenigen Forscher, die selbst auf physikalisch-chemischem Gebiete tätig sind, geläufig sind. Die Ursache für diese Erscheinung beruht nicht auf einem Mangel an guten Lehrbüchern, sondern auf dem Umstande, daß deren gründliches Studium viel Zeit und Arbeit erfordert und daher besonders von denjenigen, welche die physikalische Chemie nur als Nebenwissenschaft studieren können, nicht mit Erfolg betrieben werden kann. Küster hat es sich daher zur Aufgabe gestellt, ein ganz elementares Lehrbuch zu schreiben, welches im besonderen gar keine oder nur minimale Anforderungen an die mathematischen Kenntnisse des Lesers stellt und die Anwendung von mathematischen Formeln auf einen möglichst geringen Raum beschränkt. Eine langjährige Lehrtätigkeit hat dem Verfasser die Möglichkeit dieser Forderung bewiesen und der Erfolg scheint ihm Recht zu geben. Die ersten vier Lieferungen, die dem Berichterstatter vorliegen, sind überaus klar und einfach geschrieben, so daß jeder naturwissenschaftlich Gebildete durch Lektüre des Buches die physikalische Chemie nahezu spielend erlernen kann. Daß der Inhalt trotzdem den strengsten wissenschaftlichen Anforderungen genügt, erscheint bei der Persönlichkeit des Verfassers selbstverständlich. Mit besonderer Freude ist es zu begrüßen, daß die noch ausstehenden acht Lieferungen in kürzester Zeit versprochen werden.

Julius Thomsen hat einen Auszug aus seinem 1882 bis 1886 erschienenen Lebenswerke, den „Thermochemischen Untersuchungen", in dänischer Sprache verfaßt und I. Traube hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, denselben ins Deutsche zu übertragen[2]). Er enthält die Zahlenergebnisse und theoretischen

[1]) Heidelberg, Karl Winters Verlagsbuchhandlung. Eine Einleitung zur neuen Auflage von Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. — [2]) Stuttgart, Ferd. Enke.

Resultate der Gesamtarbeiten unter Streichung der umfangreichen experimentellen Einzelheiten; da das Gesamtwerk schwer zugänglich und sehr kostspielig ist, so wird jeder Chemiker das Erscheinen dieser Zusammenfassung mit Freuden begrüßen. Haben doch die experimentellen Befunde Thomsens ihren Wert unverändert behalten und durch die neuere Entwickelung der Affinitätslehre noch erhöhte theoretische Bedeutung gewonnen.

Richard Lorenz hat seine bereits im Vorjahre besprochene Monographiensammlung „Die Elektrolyse geschmolzener Salze" durch die Veröffentlichung eines dritten Teiles: „Elektromotorische Kräfte", beendet[1]). Dieser Schlußband enthält die Zusammenstellung der Versuche, die vom Verfasser mit seinen zahlreichen Mitarbeitern sowie von älteren Autoren über die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Kombinationen mit geschmolzenen Elektrolyten angestellt worden sind. Die Darstellung zerfällt in die Kapitel: 1. Polarisation, 2. Ketten, 3. Elektromotorische Kraft und chemische Wärme (freie Energie), 4. Zersetzungsspannung und 5. Ionentheorie. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die elektrolytischen Erscheinungen in Schmelzflüssen ebenso wie in wässerigen Lösungen zur Annahme einer elektrolytischen Dissoziation in freie Ionen zwingen. Wenn auch infolge der größeren experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten noch manche Erscheinung ihrer Aufklärung harrt, so weist doch die Ionentheorie einen sicheren Weg, auf dem die Forschung weiterarbeiten kann.

Ein „Lehrbuch der Metallanalyse auf elektrochemischem Wege" ist von A. Hollard und L. Bertiaux verfaßt und von Fritz Warschauer ins Deutsche übertragen worden[2]). Die theoretische Einleitung kann, wenn man von einigen Ungenauigkeiten absieht, als befriedigend angesehen werden. Befremden könnte es höchstens erregen, daß keiner derjenigen Forscher, welche die Grundlagen der Elektroanalyse geschaffen haben (Nernst, Le Blanc u. a.), erwähnt worden ist. Der Hauptteil des Werkes dagegen, der eine große Anzahl von Rezepten zur elektrolytischen Fällung und Trennung der Metalle und Legierungen enthält, ist ohne Widerspruch zu begrüßen. Besonders dem in der Praxis stehenden Chemiker wird das Buch willkommen sein, weil es nicht nur die Vorschriften zur Analyse von Lösungen, sondern vor allem von technischen und metallurgischen Produkten und Erzen gibt. Alle beschriebenen Verfahren sind von den Verfassern in langjähriger Praxis probiert und als zuverlässig befunden worden.

Die Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops von Ernst Weinschenk[3]) ist in zweiter Auflage erschienen. Sie weist

[1]) Halle a. S., Wilhelm Knapp, Monographien über angewandte Elektrochemie 22. — [2]) Berlin, M. Krayn. — [3]) Freiburg i. B., Herdersche Verlagsbuchhandlung.

gegenüber der ersten mannigfache Veränderungen auf, einesteils in Beziehung auf die verbesserte Ausstattung, andererseits in Beziehung auf den Inhalt, in welchem die pädagogischen Erfahrungen des Verfassers sowie die Neuerscheinungen der Literatur berücksichtigt sind. Für den Interessenten wird der Hinweis auf dieses nützliche Buch genügen.

Mit großem Interesse wird das Buch von Svante Arrhenius[1]) über „Immunochemie“, Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern, aufgenommen werden. (Übersetzt von Alexis Finkelstein.) Der bekannte Begründer der Dissoziationstheorie hat schon vor mehreren Jahren gemeinsam mit Madsen den Versuch gemacht, die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit auf die medizinisch so überaus wichtigen Vorgänge zwischen Toxinen und Antitoxinen anzuwenden und deren Bindung mit der Neutralisation einer schwachen Säure durch eine schwache Base verglichen. Dieser Auffassung wird sowohl von biologischer, wie von physikalisch-chemischer Seite widersprochen. Daher haben Arrhenius und seine Mitarbeiter neue Versuche angestellt und die gesamte Literatur über diesen und ähnliche Gegenstände kritisch gesichtet. In einer Reihe von Vorträgen, die an der Universität Berkeley in Kalifornien gehalten wurden und deren Übersetzung vorliegt, faßt Arrhenius seine Anschauungen dahin zusammen, daß die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Theorie der Toxine und Antitoxine und verwandter Gebiete trotz des geäußerten Widerspruches durchaus gerechtfertigt sei und noch große Erfolge verspreche. Der Berichterstatter ist nicht imstande, selbst zu diesen Streitfragen Stellung nehmen zu können, da ihm der Kernpunkt des ganzen Problems, ob nämlich, wie Arrhenius annimmt, Toxin und Antitoxin im Serum wirklich gelöst oder nur kolloidal gelöst sind, noch nicht einwandfrei entschieden zu sein scheint. Jedenfalls ist der Versuch, diese komplizierten organischen Geschehnisse einfach zu erklären und an bekannte Gesetzmäßigkeiten anzuschließen, mit großer Freude zu begrüßen, da selbst im Falle seines Scheiterns wichtige experimentelle Ergebnisse erzielt worden sind. Hervorzuheben ist noch, daß das sehr anregend geschriebene Buch auch eine ausführliche Zusammenstellung aller bisher an Eiweißstoffen vorgenommenen physikalisch-chemischen Untersuchungen enthält.

Das bekannte „Lehrbuch der Elektrochemie“ von M. Le Blanc[2]) ist in vierter Auflage erschienen. Die wichtigsten Neuerscheinungen der Literatur sind berücksichtigt, doch sind Inhalt und Umfang des Buches im wesentlichen die alten geblieben. Die kurze Zeit, die seit dem Erscheinen der dritten Auflage verflossen ist, zeigt,

---

[1]) Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. — [2]) Leipzig, Oskar Lenier.

in welchem Maße das Le Blancsche Werkchen dem Bedürfnisse der Studierenden entgegenkommt; es ist zweifellos die beste Zusammenfassung gleichen Umfanges, die in deutscher Sprache erschienen ist. Für eine hoffentlich bald erscheinende fünfte Auflage ließe sich vielleicht eine Bitte des Berichterstatters in Erwägung ziehen, nämlich die Bezeichnungen für Ionenbeweglichkeiten, Dissoziationsgrad usw. mit den von der Deutschen Bunsengesellschaft herausgegebenen Vorschlägen in Einklang zu setzen.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Wilhelm Sonne einige pietätvoll geschriebene Erinnerungen an Johannes Wislicenus aus den Jahren 1876 bis 1881 [1]) herausgegeben hat.

Allgemeine chemische Theorien.

Im Mittelpunkte des Interresses steht die Frage nach der Konstitution des Atoms. Die Erforschung der radioaktiven Erscheinungen hat zur allgemeinen Annahme der Rutherford-Soddyschen Theorie vom Zerfall der radioaktiven Elemente geführt, und nur Lord Kelvin sucht die alte Annahme von der Unveränderlichkeit des Atoms aufrecht zu erhalten [2]), ohne jedoch, wie Soddy mit Recht hervorhebt [3]), bei den an der radioaktiven Forschung tätig mitwirkenden Forschern Anklang zu finden. Daß aus dem Radium tatsächlich Helium entsteht, ist im Berichtsjahre auch von Giesel [4]) bestätigt worden. Es bleibt nur die Frage offen, ob das Helium ein Endprodukt oder ein Nebenprodukt der radioaktiven Atomumwandlung ist. Eine Aufklärung wird am ehesten aus der Untersuchung der α-Strahlen zu gewinnen sein, und daher ist diese durch eine Reihe wichtiger Arbeiten wesentlich gefördert worden [5]). Als ihr Ergebnis kann man zusammenfassen, daß die α-Strahlen aller radioaktiven Stoffe zwar eine verschiedene Anfangsgeschwindigkeit, aber das gleiche Verhältnis von Masse zu Ladung besitzen. Der Zahlenwert dieses Verhältnisses ist $= 2$, wenn man die elektrische Ladung eines Wasserstoffions in einem Elektrolyten $= 1$ setzt. Trägt also das α-Teilchen die Einheit der positiven Elektrizitätsmenge, so ist seine Masse doppelt so groß wie die eines Wasserstoffatoms, trägt es zwei elektrische Elementarquanten, so ist sein Atomgewicht $= 4$; dann wäre das α-Teilchen als Heliumatom aufzufassen, und das Helium müßte als Nebenprodukt jeder radioaktiven Umwandlung entstehen, die unter Aussendung von α-Strahlen vor sich geht. Dementsprechend ist

---

[1]) Leipzig, Wilhelm Engelmann. — [2]) Nature. — [3]) Ibid. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2244. — [5]) Z. B. Bragg, Phil. Mag. [6] 11, 617, 754. O. Hahn, ibid. 12, 82, 793; Physikal. Zeitschr. 7, 456, 557. Rutherford, Phil. Mag. [6] 12, 124, 348, 371.

die Erzeugung von Helium aus Aktinium von Debierne[1]) nachgewiesen worden, ein analoger Versuch Greinachers[2]) an Polonium ist jedoch gescheitert.

Wenn das Atom zusammengesetzter Natur ist, so ist es als ein Aggregat von Elektronen aufzufassen; denn die radioaktiven Erscheinungen und der Zeemaneffekt beweisen, daß die Bruchstücke des Atoms elektrische Ladung tragen. Lord Rayleigh nimmt an[3]), daß die Anzahl der das Atom bildenden Elektronen sehr groß ist, und daß die Gesamtheit der Elektronen eine Art Flüssigkeit darstellt. Positive und negative Elektronen sind in gleicher Anzahl vorhanden, doch nur die letzteren sind frei beweglich. J. J. Thomson berechnet die Anzahl der Korpuskeln im Atom nach drei verschiedenen Methoden[4]). Die erste beruht auf der Lichtbrechung in Gasen, die zweite auf der Zerstreuung der Röntgenstrahlen in Gasen und die dritte auf der Absorption der β-Strahlen. Alle führen übereinstimmend zu dem Schlusse, daß die Anzahl der Korpuskeln sich bei allen Elementen verhält wie die Atomgewichte. Die Masse des Trägers der positiven Ladung muß groß gegen die der negativen Ladung sein.

Aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt, daß man aus dem Spektrum eines Stoffes Rückschlüsse auf die Schwingungen der Elektronen im Innern des Atoms ziehen kann. Daher sind im Berichtsjahre eine größere Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden, die sich mit dem Bau der Spektren und ihrer Veränderung durch äußere Umstände befassen. Zu erwähnen sind hier in erster Linie die Arbeiten von Wood[5]) über das Emissions-, Dispersions- und Fluorescenzspektrum von Jod- und Natriumdampf, ferner die systematischen Untersuchungen über die Struktur der Bandenspektren analoger Verbindungen, die im Kayserschen Institute ausgeführt werden[6]).

Wenn alle Atome, und nicht nur die radioaktiven, als ein Aggregat von Elektronen aufzufassen sind, so muß auch bei allen eine Zerfallmöglichkeit bzw. eine Strahlungsfähigkeit bestehen. Diese glaubt auch Normann R. Campbell nachgewiesen zu haben[7]). Er zeigt nach der üblichen elektrischen Methode, daß alle untersuchten Metalle eine Eigenstrahlung aussenden, die von der verschiedenen Herkunft und Reinheit des Metalles unabhängig ist und aus leicht absorbierbaren und aus durchdringenden Strahlen besteht. Auf eine Beimengung von Radium ist sie nicht zurückzuführen, da die Geschwindigkeit der absorbierenden Strahlen größer ist als die der α-Strahlen des Radiums und die Metalle keine

[1]) Compt. rend. de l'academie. — [2]) Naturw. Rundschau. — [3]) Phil. Mag. [6] 11, 117. — [4]) Ibid., S. 769. — [5]) Ibid. 12, 329, 499. — [6]) Zeitschr. f. Photochem. 4. — [7]) Phil. Mag. [6] 11, 206; Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 2, 434.

Emanation abgeben; am stärksten aktiv ist das Blei, die Aktivität der übrigen Metalle beträgt im Durchschnitt das $1{,}7 . 10^{-12}$fache der Aktivität des Radiums. Daraus wird dann berechnet, daß man einen Zerfall eines Elementes allerdings erst nach $85 . 10^{-6}$ Jahren direkt nachweisen könnte. Nach Messungen von Bumstead[1]) soll dieser spontane Atomzerfall durch Röntgenstrahlen, nach Ramsay und Spencer durch ultraviolettes Licht beschleunigt werden[2]), Bumstead maß die Wärme, die bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Metallen erzeugt wird, und fand, daß sie mit der Natur des Metalles variiert. In Blei ist sie fast doppelt so groß wie in Zink. Ramsay und Spencer untersuchten den photoelektrischen Effekt bei der Bestrahlung von verschiedenen Materialien mit ultraviolettem Licht und fanden ihn um so geringer, je größer die Elektroaffinität des bestrahlten Metalles war. Die photoelektrische Ermüdung wird auf die Verarmung der bestrahlten Oberfläche an freien Elektronen zurückgeführt.

Während Campbell durch eine zweite Untersuchung den Nachweis zu führen sucht[3]), daß die Eigenstrahlung der Metalle ebenso wie die des Urans und Radiums eine Eigenschaft des Atoms selbst ist — denn die Aktivitäten verschiedener Metallverbindungen verhalten sich wie ihre Prozentgehalte an Metall —, führen Elster und Geitel[4]) die Aktivität des am besten strahlenden Bleies auf die geringe Beimengung eines radioaktiven Stoffes zurück; durch Fraktionierung konnte derselbe von dem nunmehr inaktiven Blei abgetrennt und als Radium D bzw. Radioblei identifiziert werden.

Eine sehr auffallende Erscheinung, die zu dem Kapitel „Atom und Elektronen“ in engster Beziehung steht, ist von A. Coehn beschrieben worden[5]). Beim Zerfall des Ammoniumamalgams, bei der Reaktion $NH_4 = NH_3 + H$, also beim Übergange eines Metalles in ein Nichtmetall werden von dem Amalgam wie von einem radioaktiven Körper positiv geladene Strahlen ausgesendet, die durch Aufladung eines Elektrometers nachgewiesen wurden. Kaliumamalgam zeigt den Effekt nicht, dagegen ist er schon bei einer Menge von 0,0004 g NH_4 merklich. Es wird eingehend gezeigt, daß der Ausschlag der Elektrometernadel nicht von verspritzten Bläschen oder NH_3-Dämpfen herrühren kann, daß also die Reaktion tatsächlich von der Ausstrahlung von geladenen Teilchen begleitet sein muß.

Während also einerseits die atomistische Auffassung der Materie und der Elektrizität sich in fruchtbarer Fortentwickelung befindet, mehren sich andererseits die Versuche, die Atomistik als über-

---

[1]) Ann. Journ. of Science [4] 21, 1. — [2]) Phil. Mag. [6] 12, 397. — [3]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 13, 282. — [4]) Physikal. Zeitschr. 7. — [5]) Nachr. d. Göttinger Akad. 1906, S. 100; Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 609.

flüssig für die Chemie hinzustellen. Ostwald hatte im Jahre 1904 in seiner Faraday-Lektüre den Versuch gemacht[1]), die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen ohne Hilfe der Atomhypothese zu deduzieren. Benedicks hält zwar den Ostwaldschen Beweis nicht für einwandfrei[2]), glaubt aber durch einen anderen Weg dasselbe Ziel erreichen zu können. Es wird angenommen, daß drei Elemente A, B, C drei binäre Verbindungen AB, AC und BC bilden, die miteinander im Gleichgewichte stehen. Sind ihre Dämpfe, die dann auch miteinander im Gleichgewichte stehen müssen, spurenweise dissoziiert, so folgt, daß die Mengen von B und C, die mit A verbunden sind, zu den Mengen, mit denen sich B und C untereinander verbinden, in einem konstanten Verhältnisse stehen müssen. E. Baur hält die Kritik, die Benedicks an Ostwald geübt hat, nicht für gerechtfertigt[3]). In seiner Beweisführung, die sich kurz nicht wiedergeben läßt, erscheinen die stöchiometrischen Gesetze nur als ausgezeichneter Fall von besonderer Wahrscheinlichkeit.

Auch Wald setzt seine Arbeiten über die Entbehrlichkeit der Atomhypothese zum Verständnis der stöchiometrischen Gesetze fort[4]) und entwickelt eine Reihe von allgemeinen Gleichungen, welche sämtliche möglichen chemischen Reaktionen als Spezialfälle enthalten. Dem Referenten scheint es, als ob gerade alle diese Überlegungen den großen Nutzen der Atomhypothese und die Vereinfachung, die wir ihr verdanken, erläutern. In ähnlichem Sinne hat sich auch Nasini ausgesprochen[5]).

H. Landolt hat seine Untersuchungen über die Grenze der Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung des Gewichtes, die er schon früher in Angriff genommen hatte[6]), fortgesetzt[7]). Mit allem erdenklichen experimentellen Raffinement gelingt es, die Wägefehler auf $\pm 0{,}03$ mg zu reduzieren. Bei 75 insgesamt ausgeführten Versuchen blieben etwa beobachtete Gewichtszunahmen unterhalb dieser Fehlergrenze; bei 61 Reaktionen wurden jedoch Gewichtsabnahmen beobachtet, die zum Teil beträchtlich größer als 0,03 mg waren. Am stärksten waren sie bei den Reaktionen: Silbersulfat und Ferrosulfat = Silber + Ferrisulfat (im Mittel 0,3 mg) und bei der Ausfällung von Cu durch Fe in schwefelsaurer Lösung. Es scheint daher, als ob durch die heftige chemische Reaktion unter Umständen eine Abbröckelung des Atoms eintreten kann, und daß diese Bruchstücke durch die Glaswand des Gefäßes hindurchgehen können. Überzieht man das Gefäß, in dem die Reaktion

[1]) Journ. of the Chem. Soc. London 85, 106. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 298; Arch. for Kemi 2, No. 17, 1. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 199. — [4]) Chem.-Ztg. 30, 963. — [5]) Gazz. chim. ital. 36, I, 540. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 1. — [7]) Ibid., S. 55, 589. Berl. Sitzungsber. 1906, S. 266.

vor sich geht, inwendig mit Paraffin, so bleibt das Gewicht konstant.

Über das Wesen der chemischen Kräfte handelt eine Abhandlung von J. E. Mills[1]). Unter der Annahme, daß die Attraktionskräfte dem Quadrate des Molekularabstandes umgekehrt proportional sind, war vom Verfasser früher eine Gleichung zwischen der Verdampfungswärme und den Dichten von Flüssigkeit und Dampf abgeleitet worden[2]), die für assoziierte Stoffe überraschend gut bestätigt wird. Daraus folgt, daß die Assoziation auf Molekularanziehung beruht. Über die Natur und das Wesen der Molekeln ist bei der Ableitung keine Annahme gemacht worden, mit der Ausnahme, daß zwischen ihnen das Gravitationsgesetz gilt.

W. Barlow und W. J. Pope[3]) entwickeln eine neue Theorie der Valenz, die die chemische und kristallographische Struktur von Verbindungen verknüpfen soll. Die Atome sind als Wirkungssphären von kugeliger Gestalt vorzustellen, und ihr Volumen ist der jeweiligen Valenz direkt proportional. Die einzelnen Kugeln schließen sich in bestimmter symmetrischer Weise zu Molekeln zusammen, so daß die kristallographischen Eigenschaften der Verbindungen sich aus den Wertigkeiten und der Anordnung der Atome ableiten lassen. Auf die große Anzahl von Beispielen, die für diese Anschauung aus dem Gebiete der organischen Chemie angeführt wird, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Stöchiometrie.

Periodisches System.

C. Zenghelis gibt eine nur wenig neue Tabelle des periodischen Systems[4]), die wie üblich acht senkrechte Kolumnen umfaßt. Jede enthält eine Haupt- und eine Nebengruppe; die ersten, sogenannte Grundelemente, stehen in der Mitte zwischen beiden. Die Einteilung der Nichtmetalle bleibt unverändert. Eine andere abweichendere Einteilung gibt S. M. Losanitsch[5]), auf die hier nur hingewiesen werden kann. Wahrscheinlich gelten zwischen den Atomgewichten der einzelnen Elemente einfache arithmetische Beziehungen, die man heute infolge fehlerhafter Atomgewichtsbestimmungen noch nicht auffinden kann. Rudorf kritisiert die neueren Vorschläge und gibt der alten Form den Vorzug[6]). Ein wesentlicher Fortschritt würde sich nur von einem ganz neuen Standpunkte aus erzielen lassen.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. 10, 1. — [2]) Ibid. 9, 402. — [3]) Proc. Chem. Soc. 22, 264. — [4]) Chem.-Ztg. 30, 294. — [5]) Serb. Akad. d. Wiss. 1906, Juli; Chem. Centralbl. 1906, II, S. 844. — [6]) Chem.-Ztg. 30, 595.

Über die Fähigkeit der Elemente, Verbindungen miteinander einzugehen, berichtet G. Tammann[1]) auf Grund des neuen Tatsachenmaterials, das er und seine Mitarbeiter durch die systematische Untersuchung der Metallegierungen und Metallverbindungen beschafft haben. Die Erfahrung führt zu folgenden Schlüssen: Die aufeinander folgenden Elemente einer natürlichen Gruppe der periodischen Systeme (z. B. Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg) bilden untereinander keine Verbindungen. Ausnahmen sind Ni_2Fe und BrJ. Wenn ein Element mit irgend einem anderen eine Verbindung eingeht, so tut es dies auch mit allen Elementen derselben Gruppe; so verbinden sich z. B. Thallium und Wismut mit Cu, Ag und mit Au. Die Formeln dieser Verbindungen brauchen jedoch nicht analog zu sein. Von 43 untersuchten Fällen, einschließlich den Metalloiden, trifft diese Regel 35 mal zu. Verständlich werden diese Gesetze durch die von Kayser, Runge und Rydberg gefundenen Spektralregelmäßigkeiten homologer Elemente. Die Atome benachbarter Elemente scheinen analog aufgebaut zu sein und aus diesem Grunde nur geringe Verbindungsfähigkeit zu besitzen.

Wie R. Abegg[2]) nachweist, stehen die von Tammann gefundenen Regelmäßigkeiten in gutem Einklange mit der von ihm früher entwickelten Theorie der Valenz und der Affinität[3]). Je größer die Entfernung zweier Elemente im natürlichen System ist, um so größer ist ihre polare Verschiedenheit, und um so mehr werden sich die Formeln ihrer Verbindungen den einfachen Valenzgesetzen unterordnen. Solche Verbindungen, deren Komponenten sich nicht mit wechselnder Wertigkeit vereinigen, wie BaJ_2, Al_2O_3 usw., werden „heteropolar", Elemente mit geringen polaren Verschiedenheiten „homöopolar" genannt. Charakteristisch für diese ist, daß sie sich in mehreren Verhältnissen verbinden können. Zwischen den heteropolaren Elementen herrschen sehr starke, zwischen den homöopolaren nur lockere Affinitätskräfte. Sind zwei Elemente benachbart, so ist ihre Polaritätsdifferenz und ihre Affinität zu gering, als daß sich eine kristallisierte Verbindung aus ihnen bilden könnte. Dies ist der Inhalt der Tammannschen Gesetze.

Gase und Flüssigkeiten.

E. Ladenburg und E. Lehmann beschreiben ein Glasmanometer zur Druckmessung von Gasen, die wie Ozon oder Chlor Quecksilber angreifen[4]). Es besteht nach dem Prinzip der Bourdainsschen Spirale aus einem flachen, geeignet gebogenen Glasrohr, das in eine feine zugeschmolzene, rechtwinkelig umgebogene Spitze endet. Dieser steht eine zweite feste Glasspitze gegenüber;

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 49, 113. — [2]) Ibid. 50, 309. — [3]) Ibid. 39, 330 (1904). — [4]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 21.

die Entfernung beider wird mit dem Mikroskop gemessen. Durch Spiegelablesung wird die Genauigkeit beträchtlich vergrößert werden. Mit diesem Manometer ist es den Verfassern gelungen, nachzuweisen [1]), daß der Druck von hochprozentigem Ozon, welches nach dem Verfahren von Goldstein durch Verdampfung von flüssigem Ozon hergestellt wird, allmählich steigt, während gleichzeitig einige neue Absorptionsstreifen im Rot verschwinden. Da das Gas gänzlich frei von Stickstoff oder Stickstoffverbindungen ist, so schließen die Verfasser aus ihren Versuchen auf die Existenz einer höhermolekularen Modifikation des Sauerstoffs.

H. von Wartenberg hat nach der von Nernst angegebenen Methode [2]) das Molekulargewicht des Silberdampfes bei 2000° bestimmt [3]). Das mit der Mikrowage gewogene Ag wird in einer innen mit Zirkonoxyd glasierten Iridiumbirne elektrisch erhitzt und die Volumvermehrung an dem Ausschlag eines Hg-Tropfens gemessen. Mit 0,3 bis 0,4 mg Ag wurde das Molekulargewicht 107 bis 111 erhalten. Es besteht also kein Zweifel, daß der Ag-Dampf einatomig ist.

Durch eine thermodynamische Abhandlung von Nernst, die später ausführlich besprochen wird, ist der Berechnung von Dampfdruckkurven eine außerordentliche theoretische Bedeutung beigelegt worden. Nernst selbst hat zwecks Aufstellung allgemeiner Gleichungen ein umfangreiches Zahlenmaterial durchgerechnet [4]). Seine Ergebnisse sind folgende: Van der Waals hat die allgemeine Gleichung aufgestellt:

$$log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right),$$

in der p und T den Dampfdruck und die Temperatur, π und τ die entsprechenden kritischen Größen bedeuten: a ist eine universelle Konstante. Diese Gleichung findet Nernst für eine große Anzahl von Stoffen angenähert bestätigt, doch mit dem Unterschiede, daß a für jeden Stoff einen anderen Wert hat; a ist um so größer, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist. Besser gilt für jeden Stoff die thermodynamisch abgeleitete Formel:

$$ln\,p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3{,}5}{R}\,ln\,T - \frac{\varepsilon}{R}\,T + i + ln\,R.$$

λ_0 ist die Verdampfungswärme bei der absoluten Temperatur 0, ε die Differenz der spezifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit, und i eine für jeden Stoff charakteristische Konstante. Aus

[1]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 125. — [2]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1903, S. 75. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 381. — [4]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906, S. 1.

dieser Gleichung ergibt sich für die Verdampfungswärme λ bei der Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ die Gleichung:

$$\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Die Ausrechnung ergibt, daß die Troutonsche Regel $\frac{\lambda}{T} = const$ nur für ein kleines Temperaturintervall zutreffend ist, und daß eine Gleichung von der Form $\frac{\lambda}{T} = 8{,}5 \log T$ angenähert gilt.

Diese letztere Beziehung wird von Eugene C. Bingham einer eingehenden Prüfung unterzogen[1]). Mit Hilfe der von Nernst gegebenen Formeln läßt sich die Verdampfungswärme auch für Stoffe berechnen, für welche sie experimentell noch nicht bestimmt ist. Auf diese Weise erhält der Verfasser unter Benutzung der Landolt-Börnsteinschen Tabellen die Gleichung $\frac{\lambda}{T} = 17 + 0{,}011\ T$. Sie gilt für alle Stoffe mit Ausnahme des Wasserstoffs besser als die logarithmische von Nernst, jedoch nur für nicht assoziierte Stoffe. Die Differenz $\frac{\lambda}{T} - 17 - 0{,}011\ T$ ist daher ein Maß für die Assoziation.

Eine experimentelle Studie über den Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks ist von O. Brill geliefert worden[2]). Bei niedrigen Temperaturen wird eine dynamische, bei höheren eine statische Methode verwendet. Der Schmelzpunkt wird zu $-77{,}7^0$, der Siedepunkt zu $-33{,}1^0$ bestimmt. Die van der Waalssche Gleichung $\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$ bestätigt sich gut für $a = 3{,}0$, ebenso die Nernstsche Gleichung, wenn $\lambda_0 = 6580$ und $\varepsilon = 0{,}02785$ angenommen wird. Nach der Methode von Bingham folgt, daß Ammoniak schwach assoziiert ist.

Daß auch die meisten festen Stoffe, z. B. die Metalle, Schwefel, Phosphor u. a., bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Dampfdruck besitzen, wird durch die Versuche von C. Zenghelis[3]) bewiesen. Ein sehr dünnes Ag-Blättchen wird in einem Exsikkator über dem zu untersuchenden Stoff aufgehängt. Bei P, S, Se, Te tritt schon nach einigen Tagen ein sichtbarer Angriff des Ag ein, bei Cu, Pb, Zn, As, Sb erst nach Monaten. Durch Feuchtigkeit oder verminderten Druck wird die Erscheinung begünstigt.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 717, 723. — [2]) Ann. d. Phys. [4] **21**, 170. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **57**, 90.

Über die Zustandsgleichung der Gase handelt eine Abhandlung von Hans Happel [1]). Für mehratomige Gase gilt die van der Waalssche Gleichung auch in der von Boltzmann erweiterten Form nicht, dagegen zeigt Verfasser durch Rechnung, daß sie für die einatomigen Edelgase bis zur reduzierten Temperatur von 0,55 anwendbar ist, für den ebenfalls einatomigen Hg-Dampf jedoch nicht. Eine für mehratomige Gase aufgestellte Gleichung konnte für die Äthergruppe in einem beschränkten Temperaturintervall bestätigt werden.

M. W. Travers und F. L. Usher haben eine sehr sorgfältige Neubestimmung der kritischen Größen von Schwefeldioxyd und Äther vorgenommen [2]). Es sollte entschieden werden, ob die gegen die alte Andrewssche Theorie neuerdings erhobenen Einwände berechtigt sind, ob also tatsächlich das Verschwinden des Meniskus und das Gleichwerden der Dichten von Flüssigkeit und Dampf bei verschiedenen Temperaturen eintritt. Verwendet man jedoch sorgfältig gereinigte Stoffe und schließt man vor allem jede Spur von Feuchtigkeit aus, so gelingt es, die Temperatur, an der der Meniskus verschwindet, unabhängig von der verwendeten Stoffmenge auf 0,05° zu reproduzieren. Nimmt man mit I. Traube an, daß in der Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand zwischen mehr oder weniger komplexen Molekeln besteht, so müßte dieser sich unendlich rasch einstellen, und dadurch wird die Traubesche Theorie unnötig. Es ergaben sich die kritischen Temperaturen von Äther und SO_2 zu 193,6 und 157,2°.

M. Centnerszwer und A. Pakalneet erhielten für Äther den nur wenig abweichenden Wert 194,3°, als kritischen Druck 36,3 Atm. [3]). Durch Auflösung von Triphenylmethan im Äther wird der kritische Druck ebenso wie die kritische Temperatur proportional der Konzentration erhöht. Die relative Dampfdruckänderung und demnach auch die Siedepunktserhöhung sind in der Nähe des kritischen Punktes nahezu 0.

Leo Grunmach hat eine Bestimmung der Oberflächenspannung an flüssigem Sauerstoff und Stickstoff nach der von ihm früher angegebenen Kapillarwellenmethode vorgenommen [4]). Aus den erhaltenen Zahlen, die sich den früher mit Luft erhaltenen Werten gut anreihen, werden die Molekulargewichte von flüssigem O zu 41,51 und von flüssigem N zu 37,30 berechnet. Beide Gase, wie überhaupt alle einfachen Stoffe, scheinen sich bei ihrer Kondensation zu assoziieren.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 21, 342. — [2]) Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A, 247. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 303. — [4]) Berl. Sitzungsber. 1906, S. 679.

Eine interessante Frage wird von Geza Zemplén aufgeworfen [1]), nämlich, ob der Assoziationszustand des Wassers, wie er aus der Oberflächenspannung erschlossen wird, durch Auflösung eines anderen Stoffes verändert wird. Zur experimentellen Bestimmung der Oberflächenspannung der Lösungen verwendet Verfasser die alte Eötvössche Methode und erhält gut reproduzierbare Werte, wenn er die oberste Schicht dauernd abdestilliert. Untersucht werden Lösungen von $AgNO_3$ (0,005 bis 7n), Harnstoff (0,005 bis 4n), und eine 1n NaCl-Lösung, bei Temperaturen von 35 bis 95°. Die Temperaturkoëffizienten zeigen, daß das Eötvössche Gesetz auf Lösungen mit derselben Genauigkeit anzuwenden ist wie auf reine Flüssigkeiten. Der Lösungsvorgang scheint daher nicht von einer Änderung des Assoziationsgrades des Wassers begleitet zu sein.

Theorie der Lösungen.

In einer Abhandlung über den Ursprung der osmotischen Wirkungen sucht Henry E. Armstrong die Dissoziationstheorie durch eine bessere zu ersetzen [2]). Er gibt zu, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zwar nicht unzulässig ist, aber er hält sie für sehr unwahrscheinlich. Viel allgemeingültiger scheint die Annahme zu sein, daß jeder Reaktion nicht eine Dissoziation, sondern eine Assoziation vorhergeht. Alle Nichtelektrolyte haben in äquimolekularen Lösungen den gleichen Einfluß auf das Lösungsmittel, der durch eine Veränderung des Lösungsmittels allein erklärt werden kann. Dieses ist stets mehr oder weniger assoziiert; die gelösten Molekeln rufen gemäß ihrer Anzahl eine Spaltung des komplexen Lösungsmittelaggregates — also eine Dissoziation der Molekeln $(H_2O)_n$ — hervor. Das Maß für diese Störung des Gleichgewichtes ist der sogenannte osmotische Druck. Die abgespaltenen Einzelmolekeln des Lösungsmittels innerhalb der Lösung üben eine Anziehungskraft auf die Einzelmolekeln des reinen Lösungsmittels aus und veranlassen dieses, durch die halbdurchlässige Membran einzuströmen. Bei Elektrolyten kommt noch eine Zusatzkraft zwischen ihnen und dem Lösungsmittel hinzu, die den scheinbaren osmotischen Druck vergrößert.

Die Annahmen des Verfassers stehen mit den eben referierten Versuchen von Zemplén, nach denen der Assoziationsgrad des Wassers durch Auflösung irgend eines Stoffes nicht verändert wird, in Widerspruch; außerdem erscheint es dem Ref. unzulässig, daß der Verfasser eine quantitativ nicht geprüfte Hypothese an die Stelle der Dissoziationstheorie setzen will.

---

[1]) Ann. d. Phys. [9] 20, 783. — [2]) Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A, 26, 4.

Auch L. Kahlenberg setzt seine Angriffe gegen die Dissoziationstheorie fort, und wendet sich hauptsächlich gegen die Analogie zwischen dem osmotischen Druck und dem Gasdruck[1]). Als Bild für die osmotischen Vorgänge wird das folgende entworfen: Über Chloroform schichte man Wasser und über dieses Äther. Dann werden nach einiger Zeit nur zwei Schichten vorhanden sein, nämlich Chloroform + Äther + wenig Wasser, und Wasser + Äther + wenig Chloroform. Bis sich dieser Zustand eingestellt hat, diffundiert der Äther von oben nach unten durch das Wasser, und das Chloroform von unten nach oben im entgegengesetzten Sinne. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge hängt von der Temperatur und von anderen Umständen ab, starkes Rühren würde diese Osmose beschleunigen. Die Diffusion des Äthers überwiegt, weil er in Wasser leichter löslich ist als das Chloroform. Ersetzt man den Äther durch ein Öl, so würde nichts eintreten, weil dessen Löslichkeit in Wasser zu klein ist, als daß die Kohäsionskräfte überwunden werden könnten. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß der osmotische Vorgang von der Natur der Membran sowohl wie der zwei Flüssigkeiten zu deren beiden Seiten abhängt. Dieser Einfluß wurde durch eine große Zahl von Versuchen mit den verschiedensten wässerigen und organischen Lösungen bestätigt. Als halbdurchlässige Membran dienten Kautschuk und Pergament. Auch quantitative Versuche zeigten, daß die Gasgesetze für den direkt manometrisch gemessenen osmotischen Druck nicht gelten. Nach der Meinung des Ref. darf dies nicht wundernehmen, da, wie Verfasser selbst betont, die benutzten Membranen für den gelösten Stoff nicht völlig undurchlässig waren, und nur für diesen idealen Grenzfall die gemessene Steighöhe als Maß für den osmotischen Druck gelten darf. Schließlich wären noch die wiederholten Angriffe van Laars gegen die Theorie der verdünnten Lösungen zu erwähnen, in denen dieser Forscher den Begriff des osmotischen Druckes durch den des thermodynamischen Potentials zu ersetzen sucht[2]).

P. S. Barlow hat den osmotischen Druck von Zuckerlösungen direkt messen wollen[3]). In Mischungen von Wasser und Alkohol führten seine Messungen nicht zum Ziele, weil die benutzte Ferrocyankupfermembran durch den Alkohol scheinbar durchlässig für den gelösten Stoff gemacht wird. In konzentrierteren wässerigen Lösungen[4]) stellt sich der Gleichgewichtsdruck erst nach so langer Zeit ein, daß der gelöste Rohrzucker inzwischen zum Teil invertiert wird. In verdünnten Lösungen treten die Verunreinigungen des

[1]) Journ. of Phys. Chem. 10, 141. — [2]) Z. B. Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906. — [3]) Proc. Chem. Soc. 21, 242. — [4]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 13, 229.

Außenwassers als Fehlerquellen auf; für genaue Messungen ist man daher auf die Bestimmungen des Gefrierpunktes und des Siedepunktes angewiesen. Denselben Zweck erfüllen wohl auch genaue Messungen der Dampfdruckerniedrigungen, wie sie vom Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley an Rohrzuckerlösungen ausgeführt werden[1]. Die Versuche ergaben für den berechneten osmotischen Druck gute Übereinstimmung mit der Theorie, wenn man zur Berechnung nicht mit Arrhenius die Dichte der Lösung, sondern die des Wassers einführt.

Weitere Versuche von Barlow über den osmotischen Druck nicht wässeriger Lösungen führten in Ermangelung einer geeigneten Membran nicht zu eindeutigen Ergebnissen[2].

Während die Angriffe gegen die Grundlagen der osmotischen Theorie nicht von Erfolg begleitet zu sein scheinen, bricht sich andererseits mehr und mehr die Ansicht Bahn, daß die in Wasser gelösten Stoffe, und besonders die Ionen, hydratisiert sind, und daß die Abweichungen von den Gasgesetzen in konzentrierten Lösungen auf Rechnung dieser Hydratation zu setzen sind. H. C. Jones macht darauf aufmerksam[3], daß die Hydratation mit steigender Temperatur abnimmt. Demnach muß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei den stark hydratisierten Salzen größer sein als bei den schwach hydratisierten, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird.

Einen direkten experimentellen Beweis für die Hydratation sucht G. Buchböck zu erbringen[4]. Die Methode ist im Prinzip von Nernst, Garrard und Oppermann[5] angegeben worden. Salzsäure wird in Gegenwart von Nichtelektrolyten, z. B. von Mannit, elektrolysiert und die Konzentrationsänderungen in bezug auf den Nichtelektrolyten an den beiden Elektroden möglichst genau bestimmt. Die Menge des Wassers nahm an der Kathode während der Elektrolyse zu, an der Anode ab; die $H^{\cdot}$-Ionen führen also mehr Wasser zur Kathode, als die Cl'-Ionen insgesamt von ihr fortführen. Nimmt man an, daß ein $H^{\cdot}$ mit einer Molekel Wasser verbunden ist, so läßt sich die relative Hydratation x des Cl' berechnen. In 11,3 proz. HCl ist x, unabhängig von der Natur des Nichtelektrolyten, $= 3{,}3$, in 4,06 proz. $= 3{,}6$, in unendlich verdünnter also wahrscheinlich $= 4$.

Ähnliche Versuche wurden von J. Livingstone, R. Morgan und C. W. Kanolt ausgeführt[6]. Diese Forscher elektrolysieren $AgNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ in Gemischen von Wasser mit Alkohol und Pyridin. In 6 proz. Alkohol scheint ein Ag-Ion mit 0,67 bis

[1]) Proc. Roy. Soc. London **77**, Serie A, S. 156. — [2]) Phil. Mag. (6) **11**, 595. — [3]) Amer. Chem. Journ. **35**, 445. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 563. — [5]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1900, Heft 1. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 572.

0,79 Molekeln Wasser verbunden zu sein; in den Pyridingemischen wandert das Pyridin mit dem Ag zur Kathode.

W. R. Bousfield setzt seine Betrachtungen über die Größe der Ionen in wässeriger Lösung fort[1]). Die Formel, nach welcher der Ionendurchmesser berechnet werden kann, ist bereits früher abgeleitet worden[2]). Nunmehr werden eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, welche seine Berechnung für NaCl und KCl gestatten. Mit wachsender Verdünnung nimmt er ebenso wie die Hydratation zu. Ferner wird abgeleitet, daß die Überführungszahlen und die Viskositäten lineare Funktionen des Ionendurchmessers sein müssen, während die Dichten der Lösungen und die Gefrierpunktserniedrigungen durch das Volumen der Ionen bestimmt werden. Diese beiden neuen Gesetze werden an der Erfahrung bestätigt und beweisen die Bedeutung des als Ionenradius eingeführten Begriffes.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten ist von G. Bruni und B. L. Vanzetti behandelt worden[3]). Salze, die miteinander reagieren, wandern in einem Horizontalrohr in Gelatine gegeneinander. Beim Arbeiten mit Ag_2SO_4 und $BaCl_2$ entsteht der AgCl-Niederschlag immer vor dem $BaSO_4$, wahrscheinlich, weil das letztere übersättigt bleibt. Bei der Diffusion von $CuSO_4$ wandert vor der blauen Schicht eine farblose mit größerem Brechungsvermögen, die die hydrolytisch abgespaltene H_2SO_4 enthält. Bei der Begegnung mit $BaCl_2$ entsteht daher der $BaSO_4$-Niederschlag einige Millimeter vor der blauen Schicht, während mit $K_4Fe(CN)_6$ der Niederschlag erst unmittelbar am Kopf der blauen Schicht eintritt.

Sehr interessante Versuche über die selbständige Diffusion der einzelnen Ionen in Elektrolyten veröffentlicht R. G. Durrant[4]). Läßt man Säuren in eine durch Lackmus gefärbte Gelatine diffundieren, so sieht man unter Umständen drei Zonen: die erste ist purpurn, die zweite orangerot und die dritte farblos. Die erste erscheint bei der Diffusion aller Säuren, die zweite nur bei den starken Mineralsäuren; sie scheint daher durch die Einwirkung der hinter den $H^{\cdot}$-Ionen herwandernden Anionen hervorgebracht zu werden, da nur die Anionen der starken Säuren bleichend wirken. Läßt man Säuren in Gemischen von Ferrisalzen diffundieren, so tritt eine durch Ferricyankalium nachweisbare Reduktion ein; die den Anionen vorauseilenden $H^{\cdot}$-Ionen bewirken eine Ladungsabgabe seitens des Ferri-Ions, damit die Elektroneutralität der Lösung nicht gestört wird. Eine große Anzahl von qualitativen und quanti-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **77**, Serie A, S. 377. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **53**, 257. Dieses Jahrb. XV, S. 38 (1905). — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **15**, II, 705. — [4]) Proc. Roy. Soc. London **78**, Serie A, S. 342.

tativen Versuchen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, zeigen die Richtigkeit der Nernstschen Diffusionstheorie.

Löslichkeit.

Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten liegt eine Abhandlung von L. W. Winkler vor[1]). Die Änderung des Absorptionskoëffizienten eines Gases in einer Flüssigkeit ist proportional der Änderung der inneren Reibung des Lösungsmittels, $\beta_o - \beta_t = C(\mu_o - \mu_t)$. Nach einer früheren Formel des Verfassers[2]) ist $C = \frac{\beta_o}{\mu_o}\frac{\sqrt[3]{m}}{k}$, wenn m das Molekulargewicht des Gases bedeutet. k soll für Gase, die die gleiche Anzahl von Atomen in der Molekel haben, den gleichen Wert besitzen, und dieser fällt mit der Atomzahl. Diese Beziehungen werden für eine größere Anzahl von Gasen in Wasser als Lösungsmittel angenähert bestätigt. Allerdings ist die Gültigkeit, wie M. Trautz und H. Henning hervorheben[3]), auf nicht zu weite Temperaturgrenzen beschränkt.

A. Christow[4]) hat die Absorptionskoeffizienten von H_2, N_2, O_2, CH_4 und CO in konz. H_2SO_4 gemessen und sie nahe gleich denen in Wasser gefunden. In beiden Lösungsmitteln nimmt die Löslichkeit des Gases mit steigendem Molekulargewicht des Gases zu, nur CH_4 macht eine Ausnahme, da es relativ löslicher ist. In Gemischen von Wasser und H_2SO_4 zeigt sich eine interessante Abhängigkeit der Absorptionsfähigkeit von der Oberflächenspannung, derart, daß die Absorptionskoeffizienten abnehmen, wenn die Oberflächenspannung zunimmt. Dasselbe Gesetz gilt für die Absorption von CO in einer Reihe von reinen Flüssigkeiten; das Produkt Absorptionskoëffizient mal Oberflächenspannung ist stets von derselben Größenordnung.

M. Levin hat die Löslichkeitsbeeinflussung von Pikrinsäure durch Zusätze untersucht[5]). Salze rufen stets eine absolute Erhöhung der Löslichkeit hervor, die auf eine doppelte Umsetzung zwischen der Säure und dem Salz zurückzuführen ist. Nach einem von Noyes angegebenen Rechnungsverfahren[6]) kann man berechnen, daß tatsächlich eine Löslichkeitserniedrigung der Pikrinsäure selbst eingetreten ist. Diese ist für Li-Salze größer als für Na-Salze. Rohrzucker und Traubenzucker üben keinen wesentlichen Einfluß aus. Eine Erklärung der Löslichkeitserniedrigung läßt sich, wie eine eingehende Diskussion des gesamten Tatsachenmaterials zeigt, nur durch die Theorie der konz. Lösungen geben (nach

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 344. — [2]) Ibid. 9, 171, 1892. — [3]) Ibid. 57, 251. — [4]) Ibid. 55, 622. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 523. — [6]) Ibid. 27, 267 (1898).

Nernst). Elektrolyte müssen dann die Löslichkeit eines anderen Stoffes beeinflussen, wenn sie selbst nicht dem Massenwirkungsgesetz folgen, und dies ist in allen Lösungen, die konzentrierter als 0,05 n sind, der Fall.

Absorption und Brechungsvermögen von Lösungen.

Gilbert Newton Lewis hat die Farbänderungen studiert[1]), die eintreten, wenn man zu einer Kupfer- oder Kobaltlösung ein farbloses Chlorid hinzufügt. Die Bildung von komplexen Ionen genügt nicht zur Erklärung der Beobachtungen, vielmehr muß man eine teilweise Hydratation zu Hilfe nehmen, da die aktive Masse des Wassers von Einfluß ist. Sowohl die ungespaltenen Molekeln wie die komplexen Ionen werden als hydratisiert angenommen. Zu einem ähnlichen Schluß kommt auch Ernst Müller in einer sorgfältigen Untersuchung der Lichtabsorption von Lösungen[2]). Er verwendet monochromatisches Licht (Heliumröhren, Wasserstoffröhren und die Hg-Lampe) und Lösungen von $CuSO_4$, $NiSO_4$, K_2CrO_4 und $CuCl_2$. Der molekulare Extinktionskoëffizient, der unter Berücksichtigung der Dissoziation hätte konstant bleiben sollen, nimmt mit wachsender Verdünnung für kurze Wellen stark, für lange Wellen etwas ab. Je mehr er mit der Konzentration variiert, um so mehr ändert er sich auch mit der Temperatur; dies kann als deutlicher Beweis für den Einfluß der Hydratbildung angesehen werden.

C. Cheneveau hatte früher das Gesetz gefunden, daß die Differenz zwischen dem Brechungsexponenten eines Elektrolyten und dem des reinen Wassers der Konzentration der Lösung proportional ist[3]). Er findet dasselbe Gesetz für eine größere Anzahl von Salzlösungen in nichtwässerigen Lösungen bestätigt[4]), nämlich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und Glycerin. Der Proportionalitätsfaktor hat in diesen Flüssigkeiten angenähert den gleichen Zahlenwert wie in Wasser.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Eine ausführliche Abhandlung von S. M. Johnston bringt ein reichhaltiges Tatsachenmaterial zur Frage nach der Gültigkeit der Gasgesetze in wässerigen Elektrolytlösungen[5]). Mit Hilfe der verfeinerten Beckmannschen Methode wurden die Siedepunktserhöhungen bestimmt, die beim Hinzufügen abgewogener Salzmengen zu einer konstanten Menge Wasser eintreten. Berechnet

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **52**, 224 (1905); **56**, 223. — [2]) Ann. d. Phys. **21**, 515. — [3]) Compt. rend. de l'acad. **138**, 1483 (1904). — [4]) Ibid. **142**, 1520. — [5]) Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh **44**, 193.

man den Dissoziationsgrad aus Leitfähigkeitsmessungen, so erhält man für eine große Zahl von Elektrolyten für die molekulare Siedepunktserhöhung in vorzüglicher Übereinstimmung den theoretisch berechneten Wert 520. Benutzt man diesen andererseits zur Berechnung des Molekulargewichtes, so erhält man Zahlen, die von der internationalen Tabelle um weniger als 1 Proz. differieren. In verdünnten Lösungen gelten also die Gasgesetze. In konz. Lösungen steigt die Siedepunktskonstante, wahrscheinlich infolge von Hydratation. Der Punkt, an welchem diese merklich wird, liegt bei um so höheren Konzentrationen, je weniger die Salze hydratisiert sind.

Bei Siedepunktsbestimmungen in Chinolin erhielt Beckmann für eine größere Anzahl anorganischer Salze normale Molekulargewichte[1]; Kupferchlorür ergab in verdünnten Lösungen den einfachen, der Formel $CuCl$ entsprechenden Wert, in konzentrierten Lösungen scheint eine Bildung von Doppelmolekeln einzutreten.

Den Molekularzustand verflüssigter Gase untersuchte M. A. Hunter ebenfalls nach der ebullioskopischen Methode[2]. Als Lösungsmittel diente flüssiger Sauerstoff, als gelöste Stoffe Äthan und Äthylen. Ersteres ist sehr leicht, letzteres nur teilweise löslich. Äthan erhöht den Siedepunkt proportional seiner Konzentration um etwa 1 Grad für 10,6 Proz., Äthylen dagegen erhöht ihn dreimal so stark wie die Theorie es verlangt. Die entgegengesetzten Resultate wurden mit Äthan und Äthylen in Methan als Lösungsmittel erhalten. Hier verhält sich letzteres normal, während die durch Äthan verursachte Erhöhung zu groß ist und eine Assoziation des Lösungsmittels wahrscheinlich macht. Lösungen von Ozon in flüssigem Sauerstoff besitzen einen minimalen konstanten Siedepunkt bei etwa 89,7° absolut und einem Gehalt von 4 bis 5 Proz. O_3. Daher konnten keine Molekulargewichtsbestimmungen von Ozon ausgeführt werden.

J. K. H. Inglis und J. E. Coates bestimmen die Dichten und Partialdrucke der Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff[3] und beweisen, daß N in O gelöst dem Henryschen Gesetz gehorcht, O in N gelöst dagegen nicht; vielmehr scheint der O im N zu etwa 9 Proz. assoziiert zu sein.

Elisabeth Mary Rich und M. W. Travers haben gefunden[4], daß das Ammoniumamalgam eine wahre Lösung von NH_4 in Hg ist; denn die Gefrierpunkte einer Reihe von Amalgamen, deren Konzentration von 9,9904 bis 0,507 g NH_4 auf 100 g Hg variierte, gaben denselben Wert der Molekulardepression, den Tammann für andere Metallamalgame gefunden hatte.

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 236. — [2] Journ. phys. Chem. 10, 330. — [3] Phil. Mag. (6) 11, 640. Journ. Chem. Soc. London 22, 146. — [4] Journ. Chem. Soc. London 89, 872.

Auffallende Molekulargewichte erhielten B. D. Steele, D. Mc. Intosh und E. H. Archibald[1]) in Lösungen der verflüssigten Halogenwasserstoffe. Toluol, das in allen ein Nichtleiter ist, hat in HCl das Durchschnittsmolekulargewicht 30, in HBr 78 und in H_2S 90. Äther scheint in HCl und HBr, Aceton in HBr assoziiert zu sein, wenigstens in den verdünnten Lösungen; in den konzentrierten dagegen weisen die Molekulargewichte auffallenderweise auf eine Dissoziation hin. Auch die Dissoziation des Triäthylaminchlorids ist in der konzentrierten Lösung größer als in der verdünnten. Aus allem ergibt sich, daß die Theorie der Lösungen in den verflüssigten Gasen nicht so einfach ist wie in den wässerigen Lösungen.

Die in Pyridin löslichen Quecksilbersalze zeigen nach P. Walden und M. Centnerszwer normale Siedepunktserhöhungen und daher auch normale Molekulargewichte[2]). Schröder hatte entgegen der Theorie Siedepunktserniedrigungen beobachtet[3]), die jedoch auf geringe Mengen von Wasser zurückgeführt werden können. Mit zunehmender Konzentration nehmen die Molekulargewichte allerdings ab, obwohl die geringe elektrolytische Dissoziation ebenfalls abnimmt. Binäre Elektrolyte, wie $AgNO_3$ und Tetramethylammoniumjodid, besitzen ein zu hohes Molekulargewicht. Im allgemeinen ähneln die Ergebnisse in Pyridin den in flüssigem Schwefeldioxyd erhaltenen.

J. Timmermans hat Jod als kryoskopisches Lösungsmittel benutzt[4]). Der Schmelzpunkt beträgt 113°, die Gefrierkonstante berechnet 252,3, mit SnJ_2 bestimmt 253,6. Die Metalloidverbindungen haben normales, die Metalljodide zu hohes Molekulargewicht. Diese Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht.

Wichtig ist der Nachweis von Petru Bogdan[5]), daß die Salpetersäure in Wasser und Äther dem Ostwaldschen Gesetz gehorchen soll. Dies folgt für die an Äther gesättigten wässerigen Lösungen aus den Leitfähigkeiten, die etwas kleiner sind als in reinem Wasser. Nimmt man den Verteilungssatz für den nicht dissoziierten Anteil als gültig an, und berechnet mit seiner Hilfe den Dissoziationsgrad in mit Wasser gesättigtem Äther, so erhält man für diesen ebenfalls die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Dissoziationskonstante beträgt dann in Äther $1,66 . 10^{-4}$. Für konzentriertere Lösungen verliert diese Konstante ihre Bedeutung.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 129. — [2]) Ibid., S. 321. — [3]) Ibid., **44**, 1. — [4]) Journ. de Chim. Phys. **4**, 170. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 489.

Feste Körper.

Von wichtigen Neubestimmungen physikalischer Konstanten sind im Berichtsjahre die folgenden ausgeführt worden. Nernst und v. Wartenberg bestimmen mit dem Wannerpyrometer den Schmelzpunkt des Palladiums zu 1541° und den des Platins zu 1745°[1]. Das Pyrometer war durch eine Schmelzpunktsbestimmung des Goldes (1064°) geeicht worden.

C. Doelter empfiehlt zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Silikaten, deren Schmelzung und Erstarrung sich häufig über ein größeres Temperaturintervall erstreckt, eine optische Methode mit Hilfe eines Kristallisationsmikroskops[2]. Besondere Vorteile bietet es, den Vorgang zu photographieren.

Über das Schmelzen und Verdampfen der Metalle hat H. Moissan zahlreiche Versuche in seinem elektrischen Ofen angestellt[3]. Bei 110 Volt und 500 bis 700 Amp. werden Osmium, Palladium, Ruthenium, Platin, Iridium und Rhodium rasch zum Schmelzen und sogar zum Sieden gebracht. Die flüssigen Metalle lösen alle Kohlenstoff auf, den sie beim Erkalten als Graphit ausscheiden. Das am schwierigsten zu destillierende Metall ist das Osmium. Die Metalle der Eisengruppe haben sehr verschiedene Siedepunkte. Am leichtesten flüchtig ist das Mangan, das vor dem Kalk destilliert; dann kommen Ni, Cr, Fe, U, Mo und W. Das Fe schäumt vor dem Sieden heftig auf, da das flüssige Metall sehr leicht Gase auflöst. Die durch Kondensation der Dämpfe erhaltenen kristallinischen Niederschläge besitzen in allen Fällen dieselben chemischen Eigenschaften, wie die fein pulverisierten Metalle. Die Destillation des Titans gelang schließlich auch mit einem Strome von 1000 Amp. und 55 Volt. Da also alle auf der Erde befindlichen Stoffe bei etwa 3500° verdampft werden können, so liegt nach der Meinung Moissans kein Grund vor, die Sonnentemperatur wesentlich höher anzunehmen.

H. F. Wiebe erinnert daran[4], daß er im Jahre 1880 die Beziehung: kub. Ausdehnungskoëffizient × abs. Temp. des Schmelzpunktes × Atomwärme = Konst. aufgestellt hatte. Die neuen Versuche zeigen, daß sich diese Gleichung mit wenigen Ausnahmen gut bestätigt findet. Es ergibt sich, daß der Ausdehnungskoëffizient $c = \frac{1}{16{,}6\, T}$ ist; nun ist $16{,}6 = \sqrt{275}$ gleich der Wurzel aus dem reziproken Werte des Ausdehnungskoëffizienten der Gase; möglicherweise liegt dieser Gleichung ein allgemeines Gesetz zugrunde.

---

[1] Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 48. — [2] Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 617. — [3] Compt. rend. de l'academie 142, 189, 425, 673. — [4] Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 91.

Die spezifischen Wärmen einiger Elemente bei tiefen Temperaturen sind von C. Forch und P. Nordmeyer bestimmt worden[1]), und zwar für Pb, Sn, Cr, Si und S, desgleichen für einige Salze. Eine Konvergenz aller Werte zum absoluten Nullpunkte findet nicht statt, im allgemeinen zeigt sich jedoch, daß die spez. Wärme eines Stoffes um so mehr mit der Temperatur sinkt, je größer sie ist.

E. Haupt veröffentlicht einige Versuche über die Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen aus unmagnetischen Metallen[2]). Die Reihenfolge, in der die Metalle Mn, Al und Cu miteinander legiert werden, ist ohne Einfluß. Starkes Erhitzen setzt die Magnetisierbarkeit der Legierungen wesentlich und dauernd herab. Der Zusatz beliebiger indifferenter Metalle schwächt die magnetischen Eigenschaften nicht, Pb erhöht sie sogar. Außer den Al-Mn-Legierungen zeigen sich nur noch die Sn-Mn-Legierungen schwach magnetisierbar. Schließlich sei auf eine Untersuchung von A. Gray über einige physikalische Einwirkungen auf die Magnetisierbarkeit einer Heuslerschen Legierung hingewiesen[3]).

R. S. Willows hat den Widerstand von Legierungen gegen Wechselstrom in der Wheatstoneschen Brücke untersucht[4]). Weder bei der Temperatur der flüssigen Luft, noch bei 100° konnte eine Abhängigkeit von der Wechselzahl gefunden werden. Dies scheint der Lord Rayleigh-Liebenowschen Theorie zu widersprechen, doch war vielleicht die verwendete Wechselzahl, im Maximum 1000 Wechsel in der Sekunde, zu klein, um den Effekt zu zeigen.

Colloide.

Die Erforschung der colloidalen Lösungen ist durch die Einführung des Ultramikroskops wesentlich gefördert und erleichtert worden. Nach R. Zsygmondy gelingt es mit seiner Hilfe, die Anzahl der Teilchen in einer colloidalen Lösung zu zählen[5]), falls ihre Größe einen gewissen Wert überschreitet. Solche zählbare Teilchen werden „Submikronen“, kleinere „Amikronen“ genannt. Doch auch deren Zählung gelingt nach einer indirekten Methode. Colloidale Goldlösungen mit unsichtbaren Teilchen haben nämlich die Eigenschaft, die Reduktion von Goldlösungen durch z. B. Formaldehyd auszulösen. Das reduzierte Gold schlägt sich auf den Amikronen der hinzugesetzten colloidalen Goldlösung nieder und vergrößert sie zu Submikronen, die dann ihrerseits zählbar sind. Dieselbe Keimwirkung üben die Goldamikronen auf die Reduktion von Silberlösungen aus. Zsygmondy berechnet die Masse eines

[1]) Ann. d. Phys. 20, 423. — [2]) Naturw. Rundschau 21, 64. — [3]) Proc. Roy. Soc. London, Serie A, S. 256. — [4]) Phil. Mag. (6) 12, 604. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 631.

solchen einzelnen Amikrons auf 1 — 5 . 10^{-16} mg und seine Lineardimension zu 1,7 — 3 $\mu\mu$, die eines ultramikroskopisch sichtbaren Teilchens zu 10 — 100 $\mu\mu$. Colloidale Goldlösungen von bestimmtem Gehalt, mit verschiedener Teilchengröße von 1 — 30 $\mu\mu$ sind annähernd gleich gefärbt, so daß man aus der Farbe der Lösung nicht auf die Teilchengröße schließen kann, ebensowenig kann man dies aus dem chemischen Verhalten oder der Stabilität tun. Lösungen, deren Teilchen kleiner als 1 $\mu\mu$ sind, erscheinen optisch homogen, auch gegen den Tyndall-Effekt. Colloidale Teilchen zeigen die sogenannte Brownsche Bewegung, über deren Natur man lange im Unklaren gewesen ist. The Svedberg bringt den Nachweis, daß diese als die kinetische Wärmebewegung der Teilchen aufzufassen ist[1]). Er arbeitet mit einer Reihe colloidaler Metallösungen, die er nach der von ihm angegebenen Zerstäubungsmethode erhalten hat[2]). Eine direkte Schätzung der Weglänge mit dem Ultramikroskop ist allerdings nicht möglich; läßt man aber die Lösung langsam abtropfen, d. h. gibt man den Teilchen eine konstante Translationsgeschwindigkeit, so erhält man im Gesichtsfelde unzählige sinusförmige Kurven, aus deren Dimensionen man die Eigenbewegung der Teilchen abschätzen kann. Die Amplitude nimmt umgekehrt mit der inneren Reibung des Lösungsmittels ab; am größten ist sie in Aceton, nämlich 6,3 μ, durch Temperaturerhöhung wird sie vergrößert. Die mittlere Geschwindigkeit für Pt in Aceton ergab sich zu 0,035 Sek. Mit abnehmender Teilchengröße bleibt die Geschwindigkeit annähernd konstant. Vergleicht man diese Geschwindigkeiten und die Massen mit den Zahlen, die Ramsay für größere Teilchen gefunden hat[3]), und extrapoliert man auf Teilchen von der Größe einer Pt-Molekel, so erhält man einen Wert, der mit der nach der kinetischen Gastheorie berechneten Geschwindigkeit einer Pt-Molekel nahezu übereinstimmt. Zu ähnlichen Resultaten kommt M. v. Smoluchowski auf theoretischem Wege[4]); seine Abhandlung enthält den Nachweis, daß alle übrigen bisher gemachten Erklärungsversuche der Brownschen Bewegung zu Widersprüchen führen.

E. F. Burton untersucht die Ursache der elektrischen Ladung, die die colloidalen Metallteilchen besitzen[5]), und mißt die Geschwindigkeiten, mit denen sie sich im elektrischen Felde bewegen. Er findet in Wasser Pt, Au und Ag negativ, alle unedleren Metalle positiv geladen. Nur die negativ geladenen Colloide sind stabil, alle anderen fallen nach wenigen Tagen spontan aus. Ihre Geschwindigkeit beträgt stets der Größenordnung nach

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 853. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3616; 39, 1705. — [3]) Chem. News 65, 90. — [4]) Ann. d. Phys. 21, 756. — [5]) Phil. Mag. (6) 11, 425; 12, 472.

1.10^{-4} cm/sec pro Volt Spannungsgefälle. Er vermutet, daß die positive Ladung durch Hydroxydbildung zu erklären ist; dementsprechend lassen sich auch positiv geladene Metallösungen in Alkoholen, also Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen, herstellen. Die Edelmetalle geben dagegen in diesen Lösungsmitteln keine colloidalen Lösungen, da sie offenbar ein ersetzbares H-Atom bedürfen. Daher können sie in Äthylmalonat zerstäubt werden, die unedlen aber nicht. Die edlen Metalle addieren scheinbar Wasserstoff, senden $H^{\cdot}$-Ionen aus und laden sich negativ auf; bei den unedlen tritt der entgegengesetzte Vorgang ein. Durch Zusatz von Aluminiumsulfat kann das Vorzeichen der negativen Colloide umgekehrt werden; der isoelektrische Punkt, bei welchem die Ladung verschwindet, ist z. B. erreicht, wenn zu einer bestimmten colloidalen Ag-Lösung $2{,}8.10^{-5}$ g Aluminiumsulfat hinzugesetzt wird. Nimmt man an, daß die Metallionen das negative Colloid neutralisieren, so läßt sich berechnen, daß die Ladung eines einzelnen Colloidteilchens $2{,}8.10^{-2}$ elektrostatische Einheiten beträgt, oder daß ein g-Äquivalent von colloidalem Ag 4 Proz. der Ladung der gleichen Menge einwertiger Ag-Ionen besitzt.

Von Neudarstellungen vorher unbekannter colloidaler Lösungen sind zu erwähnen: Colloidales Chlornatrium nach Paal[1]) durch Einwirkung von metallischem Na auf organische Chlorverbindungen und von colloidalem Kupferoxyd[2]); von colloidalem Erdalkalisulfat nach Neuberg und Neimann durch Fällung methylalkoholischer $Ba(OH)_2$-Lösungen mit Sulfaten[3]); von colloidalem Gold mittels ätherischer Öle von L. Vanino und F. Hartl[4]). Ferner sei auf eine ausführliche ultramikroskopische Untersuchung der verschiedensten Colloide durch W. Biltz und W. Geibel hingewiesen[5]), desgleichen auf einige sehr lesenswerte zusammenfassende Berichte von A. Lottermoser[6]).

Als feste colloidale Lösungen sind nach H. Siedentopf die gefärbten Steinsalzkristalle aufzufassen[7]), da sie ultramikroskopische, sichtbare, färbende Teilchen enthalten. Diese bestehen wahrscheinlich aus Metall und nicht aus Subchlorid, da sie beim Siedepunkt des Natriums aus dem Kristall ausgetrieben werden.

Der Übergang von kristallinischen zu colloidalen Körpern geht nach B. Kurilow[8]) kontinuierlich vor sich. Damit soll ausgedrückt werden, daß sich die Zusammensetzung von Lösungen, die kristallinische und colloidale Stoffe abscheiden, stetig ändert. Vf. arbeitet mit Zinkchloridlösungen, denen wachsende Mengen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1436. — [2]) Ibid., S. 1545. — [3]) Biochem. Zeitschr. 1, 166. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1696. — [5]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906, S. 141. — [6]) Chem.-Ztg. 30, 664. Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 369. — [7]) Physikal. Zeitschr. 6, 855. Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 635. — [8]) Ibid., S. 209.

Ammoniak hinzugefügt werden. Hierbei kann man zwei verschiedene Zonen unterscheiden; in der ersten wächst die Menge des Niederschlages, in der zweiten nimmt sie wieder ab. In der Lösung befinden sich Ionen, Komplexe und Colloide. Die ziemlich verwickelten Gleichgewichtsverhältnisse sind in Tabellen wiedergegeben, deren Inhalt sich nicht kurz referieren läßt. Der Bodenkörper in der zweiten Zone verhält sich wie ein Colloid, das NH_3 und Cl adsorbiert.

Adsorption.

Die Adsorption und Okklusion von Gasen durch Holzkohle hat Morris W. Travers studiert[1]). Bekannte Mengen von Kohle und Gas (H_2 und CO_2) werden zusammengebracht und nach Einstellung des Gleichgewichtes Temperatur und Druck abgelesen. Die letztere wurde zwischen — 190 und + 100° variiert. Der Verteilungssatz gilt in seiner einfachen Form nur bei höheren Temperaturen, bei tieferen ist ein Ausdruck $\sqrt[n]{p/x} =$ konstant. Für CO_2 ist n bei $0^0 = 3$, H_2 verhält sich bei —190° wie CO_2 bei 0°. Die Abweichung vom Verteilungssatze bei niederer Temperatur wird durch den Einfluß der Diffusion in der festen Phase erklärt.

Ähnliche Versuche über die Adsorption von Wasserdampf durch Wolle und Baumwolle hat F. T. Trouton angestellt[2]). Es ergab sich, daß die adsorbierte Menge bei verschiedenen Temperaturen nur von dem Verhältnis des herrschenden Dampfdruckes zum Sättigungsdruck abhängt, und daß bei Verminderung des Dampfdruckes die adsorbierte Menge bei konstanter Temperatur nach einer parabolischen Gleichung abnimmt. Da auch oberhalb der kritischen Temperatur eines Dampfes Adsorption eintritt, so müssen spez. Anziehungskräfte zwischen Dampf und festem Stoff bestehen.

Dasselbe Thema behandeln Orme Masson und E. S. Richards[3]). Masson hatte beobachtet[4]), daß Baumwolle aus feuchter Luft Wasser unter Wärmeentwickelung aufnimmt, und daß zwischen dieser feuchten Baumwolle und einer an Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ebensowenig Gleichgewicht bestehen kann, wie zwischen einer wässerigen Lösung und einer solchen Atmosphäre. Das Gleichgewicht zwischen Baumwolle und Dampf wurde von beiden Seiten erreicht und der etwa eintretende Vorgang durch den Gang eines mit Baumwolle umwickelten Thermometers verfolgt. Das Verhältnis des Dampfdruckes über der feuchten Baumwolle zu dem des reinen Wassers ist von der Tem-

[1]) Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A, S. 9. — [2]) Ibid. 77, Serie A, S. 292. — [3]) Ibid. 78, Serie A, S. 412. — [4]) Ibid. 74, 230.

peratur unabhängig (Babosches Gesetz). Der Prozentgehalt an Feuchtigkeit ist von der Dichte der Packung der Baumwolle unabhängig. Die Anfangsgeschwindigkeit, mit der Wasser aus feuchter Luft von Baumwolle adsorbiert wird, hängt von der Feuchtigkeit der Luft ab. Daher kann man die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung eines mit Watte umwickelten empfindlichen Thermometers zu hygrometrischen Zwecken benutzen. Das System Wasser + Baumwolle ist als feste Lösung aufzufassen.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie und Thermodynamik.

J. N. Brönsted bespricht in zwei Arbeiten die Beziehungen zwischen der Affinität einer Reaktion und ihrer Wärmetönung[1]). Zwischen beiden besteht bekanntlich die Helmholtzsche Gleichung $A = Q + T\frac{dA}{dT}$. Nimmt man an, daß Q, die Wärmetönung, in erster Annäherung eine lineare Funktion der Temperatur ist, also $\frac{dQ}{dT} = a$, so wird $\frac{dA}{dT} = -a\, ln\, T + k$. Am sogenannten Umwandlungspunkte wird $A = O$, also $O = Q_0 - T_0 a . ln\, T_0 + k T_0$, wenn Q_0 und T_0 die Wärmetönung und Temperatur des Umwandlungspunktes bedeuten; daraus ergibt sich die Konstante $k = -\frac{Q_0}{T_0} + a . ln\, T_0$. Setzt man diesen Wert in die Differentialgleichung für $\frac{dA}{dT}$ ein, so erhält man durch Integration A als Funktion von T, die die Berechnung der Affinität für beliebige T gestattet, wenn Affinität und Wärmetönung für eine einzige Temperatur, in diesem Falle den Umwandlungspunkt, bekannt sind; a ist die Differenz der spez. Wärmen der bei der Reaktion entstehenden und verschwindenden Stoffe. Die experimentelle Bestätigung dieser Formel wird für die Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel durchgeführt, für die die Größen Q_0, T_0 und a bekannt sind. A kann durch die Bestimmung der Löslichkeiten der beiden Modifikationen in ein und demselben Lösungsmittel gefunden werden. Ist nämlich die Löslichkeit des monoklinen S bei der Temperatur $T = c_m$, die des rhombischen c_r, so ist die freie Energie der Umwandlung $A = R\, T\, ln\, \frac{c_m}{c_r}$. Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Modifikationen in verschiedenen Lösungsmitteln

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 371; 56, 645.

wurden nach einer sehr sinnreichen Methode zwischen 0 und 90° ausgeführt; sie ergaben stets dasselbe Verhältnis $\frac{c_m}{c_r}$ unabhängig vom Lösungsmittel und immer das Molekulargewicht S_8. Die aus den Löslichkeiten berechneten Werte stimmen mit den aus obiger Formel gefundenen gut überein.

In einer zweiten Abhandlung diskutiert Brönsted allgemein die möglichen Formen der A- und Q-Kurven und bestimmt die Affinitäten der Auflösung von Bleichlorid und Kaliumchlorid. Hierzu dient die Messung der elektromotorischen Kräfte zwischen gesättigten und ungesättigten Lösungen dieser Salze, auf deren Ausführung hier nicht näher eingegangen werden kann. Eine direkte Prüfung der thermodynamischen Gleichungen ist in diesem Falle nicht möglich, weil die Wärmetönungen und die spez. Wärmen nicht genügend bekannt sind.

Dasselbe Problem behandelt W. Nernst in einer grundlegenden Abhandlung über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen[1]). Nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik sind Wärmetönung und freie Energie einer chemischen Reaktion nur am absoluten Nullpunkt der Temperatur einander gleich. Doch ist es auffällig, daß das Berthelotsche Prinzip, das ihre stete Gleichsetzung postuliert, besonders bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen so gut gilt. Nernst stellt daher die Hypothese auf, daß die A- und die Q-Kurve sich am absoluten Nullpunkte nicht schneiden, sondern tangieren, so daß ihre Differenz auch in der Nähe, doch in endlicher Entfernung vom Nullpunkte, sehr klein wird. Aus dieser Annahme lassen sich dann auf rein mathematischem Wege ohne irgend welche weiteren Hypothesen die folgenden Sätze ableiten: 1. Das Koppsche Gesetz von der Additivität der Molekularwärmen gilt am absoluten Nullpunkt streng. 2. Die maximale Arbeit, die bei einer Reaktion zwischen festen und flüssigen Stoffen geleistet werden kann, läßt sich aus der Wärmetönung und ihrer Änderung mit der Temperatur berechnen, ohne daß die Affinität bei einer Temperatur, z. B. der Umwandlungstemperatur, bekannt zu sein braucht. Umgekehrt ließ sich diese für Schwefel aus den bekannten thermischen Daten mit großer Genauigkeit berechnen. 3. Die Affinität von Reaktionen, bei denen Gase entstehen oder verschwinden, läßt sich berechnen aus der Wärmetönung, ihrer Änderung mit der Temperatur und den Dampfdruckkonstanten jedes einzelnen an der Reaktion teilnehmenden Gases. Diese Dampfdruckkonstanten sind diejenigen, welche bei der In-

---

[1]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906; s. auch Berl. Sitzungsbericht 1906, 20. Dez.

tegration der Clausiusschen Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdruckes eines Stoffes von der Temperatur auftreten. Sie können daher für jeden einzelnen Stoff durch Feststellung der Dampfdruckkurven experimentell bestimmt werden. Damit ist, wie Nernst selbst am Schlusse seiner Abhandlung zusammenfassend sagt, das Endziel der Thermochemie, nämlich die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, erreicht.

Für die experimentelle Prüfung dieser Formeln liegt noch kein großes Material vor, da unsere Kenntnisse über Dampfdruckkurven [1]) bei tiefen Temperaturen und vor allem über die spez. Wärmen, deren Veränderung mit der Temperatur ja die Änderung der Wärmetönung bedingt, noch nicht sehr zuverlässig sind. Immerhin geben besonders die im Nernstschen Laboratorium ausgeführten Gleichgewichtsbestimmungen von Gasreaktionen bei hohen Temperaturen eine schöne Bestätigung. Über einige Fälle wird im Kapitel „Gleichgewicht" noch berichtet werden. Auf die große Anzahl von Folgerungen, die sich für die verschiedensten Gebiete der theoretischen Chemie ergeben, kann hier nur hingewiesen werden.

Ohne an der neueren Entwickelung der Thermodynamik Anteil zu nehmen, hält Berthelot an der Allgemeingültigkeit seines Prinzips fest [2]) und bezweifelt, daß überhaupt endotherme Verbindungen allein durch thermische Ursachen gebildet werden können. Auch die Bildung des Stickoxyds bei hohen Temperaturen würde wohl auf elektrische oder strahlende Energie zurückgeführt werden können.

E. Bose hat gemeinsam mit A. Müller und Margret Bose eine Reihe wertvoller kalorimetrischer Studien angestellt, die sich mit den spezifischen Wärmen und den Mischungswärmen von Alkoholen beschäftigen [3]). Es wurden nach der sorgfältig durchgearbeiteten Pfaundlerschen Methode die spez. Wärmen von reinem Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sowie von deren Mischungen mit Wasser bei 0,46 und 50° bestimmt. Die spez. Wärmen der Mischungen folgen nicht der Mischungsregel, sondern sind durchweg größer als es diese verlangt. Ferner wurden die Mischungswärmen der Alkohole untereinander und mit Wasser und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Bei tiefen Temperaturen sind diese stets positiv, nehmen jedoch, wie es die Thermodynamik unter Berücksichtigung der spez. Wärmen verlangt, mit steigender Temperatur stetig ab und können sogar negativ werden. In Übereinstimmung mit einer Gleichung von Nernst

---

[1]) Vgl. S. 12 ff. — [2]) Compt. rend. de l'acad. 142, 1451. — [3]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906, S. 277, 309, 335. Vgl. auch Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 585 (1907).

wurde gefunden, daß die beim Vermischen von Äthyl- mit Methylalkohol auftretende Wärmetönung die Versuchsfehler nicht übersteigt, während gleichzeitig die spez. Wärmen und die Dampfdrucke dieser Gemische sich der Mischungsregel fügen.

Gasreaktionen.

Eine originelle Methode zur Bestimmung der Wasserdampfdissoziation hat Leo Löwenstein ausgearbeitet[1]). Im Innern einer elektrisch auf hohe Temperatur erhitzten Porzellanbirne befindet sich eine Pt-Birne, die evakuiert und mit einem Manometer verbunden ist. In das äußere Gefäß wird das Wasserdampf- bzw. Knallgasgemisch gebracht; dann diffundiert der freie Wasserstoff durch das Pt wie durch eine halbdurchlässige Membran hindurch und sein Partialdruck im äußeren Gefäß kann am Manometer des inneren abgelesen werden. Bei hohen Temperaturen ist zwar das Pt auch für andere Gase etwas durchlässig, doch können diese durch Absorption vor dem Manometerrohr der Ablesung entzogen werden. Die zwischen 1400 und 1700° angestellten Versuche ergaben für die Dissoziation des Wasserdampfes Werte, die von den von Nernst und v. Wartenberg im Vorjahre gefundenen[2]) um wenige Prozent differieren. Diese Forscher selbst haben ihre Versuche fortgeführt und veröffentlichen ihre endgültigen Ergebnisse[3]). Die nach der Durchströmungsmethode gewonnenen Zahlen stimmen gut überein mit einem Werte, der nach der Löwensteinschen Methode von v. Wartenberg bei 2000° erhalten wurde[4]). Bei diesem Versuch diente als halbdurchlässige Membran an Stelle des Pt eine Iridiumbirne, und ebenso als Heizkörper ein Iridiumrohr, das durch niedrig gespannten Wechselstrom erhitzt wurde. Als endgültige Werte für die Dissoziationsgrade des Wasserdampfes und der Kohlensäure werden die folgenden angegeben:

Absolute Temperatur	Dissoziationsgrad in Proz. H_2O	CO_2
1000	$3{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$
1500	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$4{,}06 \cdot 10^{-2}$
2000	0,588	1,77
2500	3,98	15,8

Löwenstein hat die Dissoziation des Kohlendioxyds noch nach einer zweiten Methode bestimmt[5]). In einer Victor Meyerschen Birne aus Pt wurde mittels eines kleinen Eimers aus Pt eine geringe Menge Kalkspat gespalten. Nachdem der als Index

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 715. — [2]) Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1905, S. 23. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 534, 548. — [4]) Ibid., S. 513. — [5]) Ibid. 54, 707.

dienende Hg-Faden zur Ruhe gekommen war, wurde ein Stück Aluminiumdraht hineingeworfen, der das CO_2 ohne Volumenänderung zu CO reduzierte. Eine etwa eintretende Kontraktion muß auf Rechnung von freiem Sauerstoff gesetzt werden, der durch Dissoziation des CO_2 entstanden ist. Auf diese Weise wurde bei 1550° ein Dissoziationsgrad von 0,4 Proz. gefunden, während Nernst und v. Wartenberg den nur wenig abweichenden Wert von 0,56 Proz. angegeben hatten. Die Dissoziation des Chlorwasserstoffs beträgt nach der ersten Methode gemessen 0,274 Proz. bei 1537°.

Auch Irving Langmuir hat im Nernstschen Laboratorium die Dissoziation des H_2O und CO_2 bestimmt[1]). Die betreffenden Gasgemische wurden an einem elektrisch erhitzten Pt-Draht, der in einem engen Glasrohr aufgehängt war, vorbeigeleitet. Da die Gase an dem katalytisch wirkenden Drahte rasch zerlegt werden, so ist wohl an seiner Oberfläche Gleichgewicht vorhanden. Wegen der Kürze des Weges von der heißen Oberfläche zu kälteren Teilen des Rohres ist anzunehmen, daß während der Abkühlung eine Veränderung des einmal eingetretenen Gleichgewichtszustandes nicht eintritt. Diese Annahme wurde auch dadurch bestätigt, daß die durch Analyse gewonnenen Dissoziationsgrade von der Zusammensetzung des anfänglichen Gasgemisches unabhängig waren. Die Temperatur des Drahtes wurde sehr genau durch seinen elektrischen Widerstand bestimmt, doch war eine Erhitzung über 1400° nicht möglich, weil sowohl Pt- wie Platin-Rhodiumdraht bei dieser Temperatur zerstäuben und sich an der kälteren Glaswand festsetzen. Hierdurch wird eine katalytische Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte im kälteren Teile des Rohres hervorgerufen. Die erhaltenen Zahlenwerte weichen von den von Nernst und v. Wartenberg erhaltenen um einige Prozente ab, doch entsprechen diese Differenzen nur Temperaturunterschieden von 6 bis 8°.

Das technisch so überaus wichtige Gleichgewicht des Deaconprozesses wurde von Vogel v. Falkenstein untersucht[2]). Die Gasgemische, und zwar sowohl mit Wasserdampf vermischtes Chlor wie Gemenge von O_2 und HCl, strichen durch ein langes, gleichmäßig erhitztes Rohr, das den Katalysator enthielt. Als Reaktionsbeschleuniger diente bei tieferen Temperaturen mit $CuCl_2$, bei höherer Temperatur mit Platinchlorid getränkter Asbest. Im austretenden Gasgemisch wurde O_2 volumetrisch über NaOH, Cl und HCl durch Titration bestimmt. Dem Massenwirkungsgesetz entsprechend war der Ausdruck $lg\,\frac{p^2_{H_2O}\cdot p^2_{Cl_2}}{p_{O_2}\cdot p^4_{HCl}}$ konstant, und zwar bei

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1357. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 763.

$450^0 = 1{,}40$, bei $600^0 = -0{,}05$ und bei $550^0 = -0{,}40$. Nahezu übereinstimmende Werte wurden durch Berechnung erhalten, wenn man das Gleichgewicht der Reaktion $4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ aus den Teilreaktionen $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$ und $2\,HCl = H_2 + Cl_2$ berechnet. Für die Teilreaktionen wurden die Nernstschen Werte in Rechnung gesetzt.

Etwas abweichende Zahlenwerte erhielt Gilbert Newton Lewis [1]), der nach einer ähnlichen Methode arbeitete. Der als Reaktionskammer dienende Glaszylinder stand in einem Thermostaten aus $NaNO_3 + KNO_3$, als Katalysator diente ebenfalls $CuCl_2$. Für die Gleichgewichtskonstante $lg \frac{p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{Cl_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{1/4} \cdot p_{HCl}}$, die dem vierten Teil der von Vogel v. Falkenstein berechneten entspricht, findet Lewis bei 352^0 4,05, bei 386^0 2,98 und bei 419^0 2,40. Diese Werte sind wesentlich höher als die oben angegebenen, und es läßt sich nicht sagen, worauf diese Differenz beruht. Mit den älteren Versuchen von Lunge und Marmier über denselben Gegenstand stimmen die Angaben von Vogel v. Falkenstein besser überein.

Die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung an heißen, katalytisch wirkenden Oberflächen ist von W. A. Bone und R. V. Wheeler untersucht worden [2]). Das feuchte Gasgemisch wurde an heißem porösen Porzellan, Magnesia, Gold, Silber, Platin, Nickel und den Oxyden von Fe, Ni und Cu in einem Zirkulationsapparat vorbeigeleitet. Durch Kondensation des gebildeten Wasserdampfes wurde dafür gesorgt, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit durch die Druckänderung gemessen werden konnte. Diese ist weder von der Ordnung der Reaktion, noch von Diffusionsvorgängen abhängig, obwohl die Reaktion monomolekular zu sein scheint. Ist eines der Gase im Überschuß, so ist die Geschwindigkeit proportional dem Partialdrucke des H_2. Vorherige Behandlung mit H_2 erhöht die katalytische Kraft des Porzellans, der Magnesia und der Metalle (vgl. dasselbe Ergebnis von Sackur [3]). Der H_2 wird von den Metallen okkludiert und dadurch offenbar aktiviert. Mit Ag scheint jedoch die Bildung eines instabilen Hydrürs einzutreten.

Bei Versuchen von M. Bodenstein und S. C. Lind über die Bildungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff aus den Elementen werden reines Br und H_2 in Glaskugeln eingeführt und in einem geeigneten Thermostaten auf 275 bis 300^0 erhitzt [4]). Nach bestimmten Zeiten wurden diese unter KJ-Lösung geöffnet und durch Titration analysiert. Die Geschwindigkeit war gut reprodu-

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1380. — [2]) Proc. Roy. Soc. London 77, Serie A, S. 146. — [3]) Dieses Jahrb., S. 58. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 168.

zierbar und wurde weder durch Veränderung der Gefäßoberfläche, noch durch Beimengung von Wasserdampf gestört. Die nach einer bimolekularen Gleichung berechneten „Konstanten" zeigen einen deutlichen Gang. Im Anfang ergibt sich eine $1^1/_2$ fache Ordnung, im weiteren Verlaufe der Reaktion wird jedoch die Geschwindigkeit deutlich gehemmt. Dieser negative Auto-Katalysator ist der gebildete HBr; die anfänglich ausgesprochene Vermutung, daß die Bildung von HBr die Ursache der Verzögerung sei, mußte aufgegeben werden, weil ein Gemenge von Br und HBr nur eine unmerkliche Kontraktion zeigt. J hemmt die Reaktion noch stärker, möglicherweise durch Bildung von JBr. Schließlich wird mit allem Vorbehalt die Vermutung ausgesprochen, daß die primäre Reaktion in einer Spaltung des Br_2 in Atome besteht und diese durch die Gegenwart des HBr gehemmt wird.

Die katalytische Wirkung des Platins auf die Schwefeltrioxydbildung kann nicht durch das intermediäre Entstehen eines Platinoxyds erklärt werden. Denn wie L. Wöhler, A. Foss und W. Plüddemann zeigen[1]), besitzen die bekannten Platinoxyde eine geringere katalytische Wirksamkeit als das metallische Pt. Dasselbe gilt für die Katalyse dieser Reaktion durch Palladium und Iridium. Allerdings wäre die intermediäre Bildung eines endothermen Peroxydes möglich.

Karl Jellinek hat die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds in einem weiten Temperaturbereich untersucht[2]). Zwischen 689 bis 1350° diente als Reaktionskammer ein Porzellangefäß, bei höherer Temperatur eine Pt-Birne. Der Reaktionsverlauf wurde durch Analyse der austretenden Gase verfolgt, das Reaktionsgemisch bei tieferen Temperaturen aus reinem NO, bei höheren aus NO_2, das an einer Funkenstrecke rasch dissoziiert, hergestellt. Bis zu 1600° ist die inverse Reaktion, d. h. die Bildung von NO zu vernachlässigen, bei dieser Temperatur muß sie aber bei der Berechnung der Reaktionskonstanten in der bekannten Weise in Betracht gezogen werden. Es ergab sich, daß die Zersetzung des NO stets annähernd nach dem bimolekularen Schema $2NO = N_2 + O_2$ erfolgt. Berechnet man nach dem von Nernst angegebenen Verfahren aus den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen das Gleichgewicht, so erhält man Zahlen, die mit den früher von Nernst ermittelten gut übereinstimmen.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur läßt sich in dem ganzen behandelten Intervall von 690 bis 1750° gut durch die Gleichung $\log k = At + B$ darstellen, nur bei den höchsten Temperaturen treten Abweichungen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3538. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 229.

auf, die wahrscheinlich durch die katalytische Wirkung der Pt- und Ir-Gefäße zu erklären sind.

Franz Fischer hat mit einigen Mitarbeitern zahlreiche Versuche über die thermische Bildung von Stickoxyd und Ozon angestellt. Da beide Gase endotherme Verbindungen sind, so müssen sie bei der Erhitzung ihrer Komponenten aus diesen entstehen. Die Bildungsbedingungen des NO sind auch der Theorie entsprechend von Nernst und seinen Mitarbeitern klargestellt worden, die rein thermische Bildung des Ozon war jedoch nicht gelungen, weil nach Clement die Zersetzungsgeschwindigkeit des O_3 so außerordentlich groß ist[1]). Demgemäß könnte sein Nachweis nur bei außerordentlich rascher Abkühlung des stark erhitzten Gasgemenges gelingen. Diese Vermutung wird durch Versuche mit F. Brähmer bestätigt[2]). Läßt man H_2 oder einen anderen brennbaren Stoff in einem durch flüssige Luft gekühlten Glasrohr verbrennen, so bildet sich stets neben Stickoxyden auch Ozon, aus H_2 und reinem O_2 nur Ozon. Erhitzt man einen Nernstschen Glühkörper oder einen Pt-Draht in flüssiger Luft zur Weißglut, so bildet sich ebenfalls nur Ozon, in einem Lichtbogen daneben auch Stickoxyd. An Stelle der flüssigen Luft kann man zur raschen Abkühlung nach F. Fischer und H. Marx[3]) auch einen starken Luftstrom nehmen, den man an den Glühkörper anbläst. Die relativen Mengen von NO und O_3, die sich bilden, sind abhängig von der Zeit der Erhitzung und der Abkühlung. Langes Erhitzen und Abkühlen liefert nur NO, rasches Erhitzen und Abkühlen nur O_3, und langes Erhitzen und schnelles Abkühlen beide Gase. Offenbar ist also die Stickstoff-Sauerstoffreaktion die trägere. Verwendet man feuchte Luft, so entsteht neben und an Stelle des Ozons Wasserstoffsuperoxyd und zwar so, daß die Summe des aktiven Sauerstoffs annähernd konstant bleibt. Die ersten Spuren von Wasserdampf rufen ein rapides Sinken des O_3-Gehaltes hervor, dann sinkt derselbe mit steigendem H_2O-Gehalt langsamer.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons wurde von Stefan Jahn bei 127° quantitativ verfolgt[4]), und zwar bei verschiedenen Drucken. Die Versuche wurden nach einem dynamischen Verfahren nach Clement und einem statischen nach Warburg ausgeführt. Es ergab sich, daß sie dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional ist und daß die Reaktion bimolekular verläuft; wahrscheinlich tritt ein primärer Zerfall in O-Atome ein und diese reagieren mit dem Ozon nach der Gleichung $O_3 + O = 2\,O_2$.

Auf die Arbeiten von E. Warburg und G. Leithäuser über die Bildung von Ozon und Stickoxyd durch stille elektrische

[1]) Ann. d. Phys. [9] **14**, 334 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 940. — [3]) Ibid. **39**, 2557, 3631. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 260.

Entladung[1]) kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden, ebenso auf die auf gleiche Weise ausgeführte Synthese der Salpetersäure nach Berthelot[2]).

Heterogene Gasgleichgewichte.

E. Briner hat in einer Reihe von Arbeiten Gasgleichgewichte studiert[3]), die zur Bildung von festen oder flüssigen Stoffen führen, und zwar die Dissoziationen der Dämpfe von NH_4HS, PH_4Cl, $CO_2(NH_3)_2$, NH_4Cl. Das allgemeine Ergebnis ist, daß in keinem Falle im Gaszustande undissoziierte Molekeln gefunden werden konnten. Die hierzu führende Methode bestand in der Bestimmung der Kompressibilität der gasförmigen Komponenten und ihres Gemenges. Da die Kompressibilität des letzteren immer in der Mitte zwischen den den einzelnen Gasen zukommenden Werten lag, konnte eine Vereinigung der Gasmolekeln nicht eingetreten sein. Da die Reaktionswärme der gasförmigen Produkte ihrer geringen Affinität entsprechend sehr klein sein wird, so wird die gesamte Wärmetönung der Reaktion nahe gleich der Verdampfungswärme des festen Stoffes sein. Daher ist zu erwarten, daß für diese Reaktionen ein der Troutonschen Regel entsprechendes Gesetz gilt, und diese Folgerung wird auch durch die Erfahrung bestätigt (vgl. dazu Nernst, dieses Jahrb., S. 30.)

P. Farup[4]) hat einen interessanten Vergleich angestellt zwischen der Einwirkungsgeschwindigkeit von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf auf festen Kohlenstoff. Die betreffenden Gase wurden in kontinuierlichem Strome durch eine erhitzte Porzellanröhre über ein Kohlestäbchen geleitet und nach ihrem Austritt analysiert. Die Einwirkung von O_2 wurde zwischen 445 und 510°, die von CO_2 und H_2O zwischen 820 und 910° untersucht. Der H_2O-Dampf mußte mit N vermengt werden, da sich sonst kein gleichmäßiger Strom erzielen ließ. Die Geschwindigkeit der beiden letzten Reaktionen ist praktisch gleich groß, die der Oxydation, durch Sauerstoff auf die gleiche Temperatur extrapoliert, etwa $3 \cdot 10^6$mal größer. In demselben Verhältnis stehen ungefähr die Konzentrationen an freiem Sauerstoff in diesen Gasen, so daß die Geschwindigkeiten, mit denen CO_2 und H_2O auf C reagieren, durch den abgespaltenen Bruchteil O_2 bedingt zu sein scheinen. Der Verfasser vermutet, daß die Reaktionen zwischen dem C und den O-Atomen vor sich geht.

Die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium ist von F. Haber und F. Fleischmann[5]) und gleich-

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 20, 734. — [2]) Ann. Chim. Phys. [8] 9, 145. — [3]) Journ. de Chim. Phys. 4, 207, 476. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 276. — [5]) Ibid. 51, 336; 52, 127.

zeitig von W. Moldenhauer[1]) untersucht worden. Die Reaktion geht nach der Gleichung $2\,MgCl_2 + O_2 = 2\,MgO + 2\,Cl_2$ vor sich. Bei Anwesenheit der beiden festen Stoffe ist bei konstanter Temperatur und Konzentration des einen Gases auch der Partialdruck des anderen festgelegt, oder, wie aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, das Verhältnis $p_{Cl_2} : \sqrt{p_{O_2}}$ ist bei gegebener Temperatur konstant. Sein Zahlenwert wird von Haber und Fleischmann nach einer dynamischen Methode, bei der ziemlich große experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, bei 675° zu 0,25 und bei 586° zu 0,18 bestimmt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich also das Gleichgewicht obiger Reaktion zugunsten der rechten Seite. Zu demselben Ergebnis führt die thermodynamische Berechnung aus der Wärmetönung. Wenn man die spezifischen Wärmen der entstehenden und verschwindenden Stoffe in Rechnung zieht, so erhält man für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur zwischen Beobachtung und Berechnung befriedigende Übereinstimmung und kann daher den Reaktionsverlauf für ein größeres Temperaturintervall berechnen. Moldenhauer arbeitet im Gegensatz zu den erstgenannten Autoren nach einer statischen Methode. Er bedient sich als Reaktionsraum einer Porzellanpipette mit Kapillarröhren, die innen mit wasserfreiem $MgCl_2$ ausgekleidet wird. Die niedrigste Temperatur, bei der noch eine Einwirkung von O_2 auf $MgCl_2$ beobachtet wird, ist 350°; doch ist unterhalb 500° die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß die Gleichgewichtslage erreicht werden könnte. Aus den mitgeteilten Versuchen kann man nach Haber die auch von diesem ausgerechnete Konstante zu 1,74 bei 550°, zu 2,53 bei 650° und zu 2,95 bei 700° berechnen. Die Veränderung mit der Temperatur ist ganz dieselbe, wie sie von Haber und Fleischmann gefunden wurde und aus der Wärmetönung berechnet werden kann. Doch sind die Absolutwerte der Konstanten etwa zehnmal so groß wie bei diesen Autoren. Die Ursache dieser großen Differenz ist noch nicht aufgeklärt.

Moldenhauer untersucht ferner die auch technisch wichtige Einwirkung von Wasserdampf auf $MgCl_2$ nach der Gleichung $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$. Es ergab sich, daß unterhalb 500° nicht das Oxyd, sondern das basische Salz Mg(OH)Cl mit den Gasen im Gleichgewicht stehen kann. Das Verhältnis der Volumkonzentrationen in der Gasphase beträgt für das Gleichgewicht bei 350° 70 Proz. HCl und 30 Proz. H_2O; der HCl-Gehalt sinkt mit steigender Temperatur bis etwa 520° und steigt dann wieder. Bei 700° ist die Zusammensetzung 90 Proz. HCl und 10 Proz. H_2O erreicht.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 369.

Während die Dissoziation des $CaCO_3$ als Schulfall eines heterogenen Gleichgewichtes seit langem gut bekannt ist, ist die analoge Dissoziation des Baryumcarbonates erst im letzten Jahre durch A. Finkelstein quantitativ untersucht worden[1]. Eine abgewogene Menge $BaCO_3$ wurde in einem Porzellanschiffchen in ein elektrisch geheiztes Porzellanrohr gebracht und ein CO_2-freier N-Strom herübergeleitet. Aus der mitgeführten Menge CO_2 wurde der Dissoziationsdruck für Temperaturen zwischen 915 und 1300° berechnet. Durch Extrapolation ergibt sich, daß er bei 1352° gleich einer Atmosphäre ist. Das halb zersetzte Salz ist bei 1350° völlig geschmolzen, wahrscheinlich liegt ein basisches, leichter schmelzbares Carbonat vor, dessen Dissoziationsdruck bei 1454° 1 Atm. beträgt. Bei Gegenwart von C wird die abdissoziierte CO_2 zum Teil zu CO reduziert und es kann aus den Messungen von Boudouard[2] berechnet werden, daß das mit $BaCO_3$ und C im Gleichgewicht stehende Gas $CO_2 + CO$ schon bei 1020° Atmosphärendruck besitzt. Dementsprechend gelingt die technische Darstellung von BaO aus $BaCO_3$ und C schon bei 1100°.

Lothar Wöhler hat die Dissoziationsdrucke des Palladiumoxyds untersucht[3]. In seiner ersten Arbeit fand er, daß der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs bei 780° 1/5 Atm. und bei 877° 1 Atm. beträgt. Mit der Zeit nimmt der Dissoziationsdruck jedoch ab und man erhält bei Wiederholung des Versuches immer tiefer liegende Druckkurven. Daraus hatte Wöhler auf eine irreversible Veränderung des PdO, ein „Altern", geschlossen. Neue Versuche zeigen jedoch, daß ganz frisch gefälltes PdO einen noch höheren Druck besitzt als zuerst angenommen, daß der Druck aber immer spontan mit fortschreitender Zersetzung fällt. Daher nimmt Wöhler an, daß sich eine feste Lösung des entstehenden Pd im Oxyd bildet, die naturgemäß niedere Drucke besitzen muß als das reine PdO. Ebenso wächst der Zersetzungsdruck des CuO mit der Zeit durch Bildung einer festen Lösung von Cu_2O in CuO. Reines CuO scheint bei 1064° einen Dissoziationsdruck von 1/2 Atm. zu besitzen.

Reaktionen in Lösungen.

J. Sand hatte gefunden[4], daß die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure nach einer pentamolekularen Geschwindigkeitsgleichung verläuft. R. Luther und F. H. MacDougall weisen jedoch nach[5], daß das bei der Reaktion entstehende Cl auf die Reaktion verzögernd wirkt. Neue Versuche bei 75°, bei denen ein

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1585. — [2]) Compt. rend. de l'acad. 130, 132 (1900). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 836; 12, 781. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 50, 465. — [5]) Ibid. 55, 477.

Verlust des gebildeten Chlors vermieden wird, zeigen, daß die Geschwindigkeit durch die Gleichung $\frac{d(Cl_2)}{dt} = R \cdot \frac{ClO_3' \cdot H^{\cdot 2} \cdot (Cl')^3}{\sqrt{Cl_2}}$ dargestellt werden kann. Darnach scheint die Reaktion $ClO_3' + 2H^{\cdot} + Cl' = ClO_2 + 1/2\, Cl_2 + H_2O$ bei obiger Reaktion eine Rolle zu spielen und die Schlüsse Sands über den Reaktionsmechanismus wären zu verwerfen.

Die primäre Bildung von ClO_2 bei der Reduktion des Chlorations wird durch eine Reihe von Abhandlungen von W. Bray wahrscheinlich gemacht[1]). Die erste derselben behandelt die primäre Oxydation des Jodions durch Hypojodit, die aus allen bekannten Oxydationsvorgängen des Jodions hervorzugehen scheint. Wahrscheinlich tritt eine ähnliche Zwischenreaktion auch bei der Oxydation der übrigen Halogene ein. Ebenso verläuft die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren nicht unmittelbar, sondern über mehr oder weniger beständige Zwischenstufen. Bei der Chlorsäure ist das Chlordioxyd in vielen Fällen das erste isolierbare Reduktionsprodukt. ClO_2 besitzt, wie besondere Versuche zeigen, in Wasser sein normales Molekulargewicht; sein chemisches und physikalisches Verhalten ähnelt durchaus den reinen Halogenen. Bei seiner Reduktion entsteht zunächst Chloritition, welches bei der Reduktion mit J', NO_2' und Zn direkt nachgewiesen, bei der Reduktion mit Ferrosalzen und arseniger Säure wahrscheinlich gemacht wurde. Auch das Studium der Reduktionskinetik macht diesen Mechanismus wahrscheinlich. Bei der Oxydation des Jodions in bicarbonathaltiger, neutraler und saurer Lösung durch Chlordioxyd tritt stets zunächst die momentan verlaufende Reaktion $2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JO'$ ein.

Ein ähnliches Thema behandeln K. Seubert und J. Carstens, nämlich die Geschwindigkeit der Oxydation des Jodions durch Chromsäure[2]). Nach der Ostwaldschen „Methode der Isolation" ergibt sich, daß an der primären Reaktion sowohl eine Molekel CrO_3, wie ein Jodion und wahrscheinlich auch ein $H^{\cdot}$-Ion teilnehmen, daß also die Reaktion in Wahrheit trimolekular verläuft. Möglicherweise bildet sich durch Addition aller dieser drei Molekelarten ein Zwischenprodukt CrO_2JOH, doch sind auch noch andere Formulierungen des Reaktionsmechanismus möglich.

Das Studium der Komplexsalze in Lösungen ist besonders von Abegg und seinen Mitarbeitern gefördert worden. Die Komplexbildung des Silbernitrits wird durch die Löslichkeitserhöhung beim Zusatz von Nitriten nach Versuchen von H. Pick

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 463, 568, 727. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 53.

bewiesen [1]). Das Komplexion hat die Formel $Ag(NO_2)_2'$. Der entsprechende Hg-Komplex hat die Zusammensetzung $Hg(NO_2)_4''$. Er ist weniger beständig als der Quecksilberchloridkomplex. Pick hat ferner eine interessante Selbstzersetzung des Silbernitrits beobachtet, nach der Gleichung $2\,AgNO_2 = Ag + AgNO_3 + NO$, die in wässerigen Lösungen schon bei niederen Temperaturen zu meßbaren NO-Gleichgewichtsdrucken führt.

Über die Komplexe des Thalliumjodids mit Jodionen handelt eine Abhandlung von R. Abegg und W. Maitland [2]), auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann. Hervorzuheben ist besonders der Fall einer anorganischen Tautomerie. Der Körper TlJ_3 kann nämlich sowohl als Thallijodid, wie als Doppelverbindung des Thallojodids mit Jod aufgefaßt werden. In den Lösungen, in denen TlJ_3 als Bodenkörper beständig ist, ist die Konzentration des $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions jedenfalls viel kleiner als die des $Tl^{\cdot}$-Ions.

Joseph Knox untersucht die Komplexbildung des Quecksilbersulfids [3]) durch Bestimmung seiner Löslichkeit in Alkalisulfiden. Das Verhältnis der Löslichkeiten des schwarzen HgS zu der des beständigeren Zinnobers nimmt mit fallender Na_2S-Konzentration zu. Zusatz von NaOH erhöht durch Zurückdrängung der Hydrolyse die Löslichkeit; die Formel des Komplexes wird nach der üblichen elektrometrischen Methode zu HgS_2'' bestimmt. Des weiteren werden die Beständigkeitskonstante des Komplexes, das Löslichkeitsprodukt des HgS und die Hydrolysenkonstante des Na_2S berechnet, ferner dadurch ein Weg angegeben, für jede beliebige wässerige Sulfidlösung den Gehalt an S''-, HS'-, OH'- und $H^{\cdot}$-Ionen zu berechnen. Eine Tabelle gibt diese Zahlen für die in der Analyse gebräuchlichen Lösungen an.

Über die festen Doppelverbindungen der Alkalijodide mit Jod berichten R. Abegg und Anna Hamburger [4]). Die Stabilitätsgrenzen derartiger fester Verbindungen, deren eine Komponente einen Dampfdruck besitzt, kann man am besten durch Messung ihrer Dissoziationsdrucke bei konstanter Temperatur bestimmen. Die Verfasser messen jedoch aus experimentellen Gründen nicht den Joddampfdruck, sondern die Löslichkeit des Jods in Benzol bei Gegenwart der festen Alkalijodide, die im Benzol selbst völlig unlöslich sind. Jedem einzelnen definierten Polyjodid muß dann eine bestimmte Jodlöslichkeit im Benzol entsprechen, die der Tendenz entspricht, mit der es in das nächste jodärmere Produkt überzugehen strebt, ebenso wie ein kristallwasserhaltiges Salz in Gegenwart des wasserärmeren bei bestimmter Temperatur einen konstanten Dampfdruck besitzt. Es ergab sich, daß Li und Na bei

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 1. — [2]) Ibid. 49, 341. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 477. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 403.

25° keine festen Polyjodide, K nur KJ_3, NH_4 nur NH_4J_3, Rb RbJ_3, RbJ_7 und RbJ_9 und Cs CsJ_3, CsJ_9 und ein dazwischenliegendes bilden. Die Stabilität der Polyjodide nimmt also, wie auch die quantitativen Zahlen der Jodtensionen im Benzol zeigen, mit der Elektroaffinität des Kations zu.

Ogg hatte das Gleichgewicht untersucht, bis zu dem Silber aus seiner Nitratlösung durch Quecksilber ausgefällt werden kann [1]). Er hat bei seinen Versuchen stets einen so großen Hg-Überschuß verwendet, daß das entstehende Amalgam flüssig blieb. W. Reinders dehnt die Versuche Oggs auch auf Systeme mit silberreicheren Amalgamen aus [2]) und kann dann nach den früher von ihm entwickelten Grundsätzen [3]) auf die Konstitution der Amalgame Rückschlüsse ziehen. Auf diese Weise gelingt ihm der Nachweis, daß Ag und Hg die Verbindungen Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2 und wahrscheinlich Ag_3Hg bilden.

J. L. Sammis hat eine große Zahl von Versuchen über Reaktionsgeschwindigkeiten in nichtwässerigen Lösungen angestellt [4]). Nach Arrhenius und Ostwald sind Leitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit einander proportional. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, den Geltungsbereich dieser Regel festzustellen und einzuschränken. Die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker wurde in Gemischen von Wasser und Eisessig mit und ohne Benzol untersucht. Die Leitfähigkeiten dieser Gemische stehen im Verhältnis 1:4,8. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind trotzdem nahe gleich. Ähnliche Differenzen wurden für die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat und die Auflösung von Mg in Mischungen von Wasser mit anderen Lösungsmitteln festgestellt. Nach Kahlenberg können Metallausfällungen auch aus solchen Lösungen eintreten, die den elektrischen Strom überhaupt nicht leiten, und diese Versuche wurden durch ein sehr umfangreiches Material erweitert und bestätigt. Als gelöste Stoffe dienten im allgemeinen die Oleate und Palmitate von Cu, zur Fällung die verschiedensten Metalle. Ob Fällung eintritt oder nicht hängt in jedem Falle auch vom Lösungsmittel ab, im allgemeinen zeigte sich jedoch das Pb zur Fällung edlerer Metalle am geeignetsten. Alle Versuche führten übereinstimmend zu dem Schlusse, daß Leitfähigkeit und chemische Aktivität nicht im Verhältnis von Ursache und Wirkung stehen, und daß die Lösungen als Verbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe anzusehen sind.

Über die Theorie der Amphoteren-Elektrolyte und der Pseudo-Elektrolyte liegen eine Reihe von Abhandlungen theore-

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **27**, 285 (1898). — [2]) Ibid. **54**, 609. — [3]) Ibid. **42**, 225. — [4]) Journ. Phys. Chem. **10**, 593.

tischen und experimentellen Inhaltes vor [Euler[1]), Hantzsch[2]), Lundén[3]), James Walker[4]), A. C. Cumming[5]) und J. Johnston[6])]. Aus den Unstimmigkeiten der Verfasser geht hervor, daß dieses wichtige Gebiet in mancher Hinsicht noch nicht völlig aufgeklärt zu sein scheint.

Katalyse.

Den seltenen Fall, daß das Wasser den Ablauf einer Reaktion verzögert, haben G. Bredig und D. M. Lichty entdeckt[7]). Die Oxalsäure zerfällt in konzentrierte Schwefelsäure nach der Gleichung $(CO_2H)_2 = CO_2 + CO + H_2O$. Die Geschwindigkeit des Zerfalles, die durch Permanganattitration gemessen wurde, sinkt mit der Zeit außerordentlich schnell. Das entstehende Wasser muß also einen verzögernden Einfluß ausüben. In verdünnter Säure war der Reaktionsverlauf normaler und näherte sich um so mehr dem einer monomolekularen Reaktion, je mehr Wasser der Säure von vornherein zugesetzt war. Sehr geringe, durch die gewöhnliche Analyse gar nicht mehr nachweisbare Mengen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit schon so stark, daß diese selbst das schärfste Kriterium für den Wassergehalt der Säure ist. Möglicherweise geht die Zersetzung der Oxalsäure über die intermediäre Stufe des Oxalsäureanhydrids. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit fällt nicht mit dem Minimum der Leitfähigkeit zusammen. Dieselben antikatalytischen Wirkungen des Wassers treten nach Bredig und W. Fraenkel bei der Zersetzung des Diazoessigesters auf[8]), die in scheinbar reinem Alkohol je nach dessen Feuchtigkeitsgrad mit ganz verschiedener Geschwindigkeit verläuft.

Auch Heinrich Goldschmidt und Einar Sunde konstatieren einen verzögernden Einfluß des Wassers bei der Veresterung von Essigsäure und deren Substitutionsprodukten durch Alkohol[9]). Als positive Katalysatoren dienten HCl, Pikrinsäure und die starken chlorierten Essigsäuren. Die Reaktion verläuft stets monomolekular, zwischen dem Dissoziationsgrade der katalysierenden Säure und der Geschwindigkeitskonstante besteht ein Zusammenhang, aber keine Proportionalität.

Bodenstein und Dietz studieren die fermentative Bildung und Verseifung von Estern[10]), und zwar von Amylbutyrat, durch

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1607, 2265. — [2]) Ibid., S. 2098, 2703; Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 57. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 532. — [4]) Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A, S. 140; Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 575. — [5]) Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A, S. 82. — [6]) Ibid., S. 103. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 439. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1756. — [9]) Ibid., S. 711. — [10]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 605.

Pankreasgewebe. Da das Ferment in der Lösung unlöslich ist, so hat man ein heterogenes System vor sich. Wegen der großen Langsamkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch der Einfluß der Diffusion vernachlässigt und die Reaktionsgleichung des homogenen Systems angesetzt werden. In reinem Amylalkohol geht die Esterbildung praktisch vollständig vor sich, in Mischungen mit Wasser stellt sich jedoch ein von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht ein. Für die Esterbildung ist auch der Theorie entsprechend die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Anfangskonzentration, für die Verseifung jedoch nicht. Doch gelingt es, die Versuche mit der Theorie in Übereinstimmung zu bringen durch die Annahme, daß eine Verteilung des Esters zwischen Ferment und Lösung eintritt, und daß die Konzentration im Ferment der Quadratwurzel aus der Konzentration in der Lösung proportional ist. Auffälligerweise ist der Endzustand der Verseifung und Esterbildung nicht derselbe, der sich im homogenen System bei der Katalyse mit Säuren einstellt. Möglicherweise liegt dies jedoch nur an der Analysenmethode, da stets die durch Ferment getrübte Lösung entnommen wurde.

Heinrich Goldschmidt setzt mit Einar Sunde die früher begonnenen Untersuchungen über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre fort[1]) und bestätigt seine über den Reaktionsmechanismus gefolgerten Schlüsse. Mit Moritz Eckardt wird die Reduktion von alkalischen Zinnoxydullösungen untersucht[2]). Die Reduktion verläuft komplizierter als in sauren Lösungen, doch scheint in verdünnten Lösungen ebenfalls eine primäre Nitrosoverbindung zu entstehen.

W. Herz und Br. Mylius[3]) und gleichzeitig J. J. Sudborough und J. Thomas[4]) haben die Geschwindigkeit gemessen, mit der Br von Zimtsäure addiert wird. In CCl_4 und $CHCl_3$ als Lösungsmittel geht die Reaktion nach einer bimolekularen Gleichung vor sich. Verunreinigungen des käuflichen Br und vor allem Jod wirken stark katalytisch. In CCl_4 geht die Reaktion dreimal so schnell wie in $CHCl_3$. Sudborough und Thomas stellen einen beschleunigenden Einfluß des Lichtes fest und dehnen die Messungen auch auf die Ester der Zimtsäure und Crotonsäure aus.

G. Bredig und J. Teletow untersuchen die Zersetzung von H_2O_2 an platiniertem Platin[5]). Ein solches System wird als makroheterogen bezeichnet, im Gegensatz zu einer kolloidalen Pt-Lösung, die ein mikroheterogenes System darstellt. Im mikroheterogenen System verläuft die Reaktion genau so, wie es Nernst für hete-

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 1. — [2]) Ibid. **56**, 385. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3816. — [4]) Proc. Chem. Soc. London **22**, 318. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 581.

rogene Systeme vorausgesagt hat, bei denen die Reaktion an der Grenzfläche rasch verläuft gegenüber der Diffusion in der Lösung. Dementsprechend wächst auch die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der zweiten und dritten Potenz der Rührgeschwindigkeit. Die Wirksamkeit der katalytischen Pt-Oberfläche nahm unter Umständen ab, manchmal konnte sie durch Erwärmen mit konzentrierter H_2SO_4 wieder hergestellt werden, manchmal jedoch nur durch frische Platinierung. In mikroheterogenen Reaktionen wird die Rührung der Flüssigkeit durch die Eigenbewegung der Kolloidteilchen in unkontrollierbarer Weise beeinflußt. Daher ist bei mikroheterogenen Reaktionen der Temperaturkoeffizient und der Einfluß von Zusätzen, die die Viskosität der Lösung erhöhen, größer als im makroheterogenen System. Referent möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß die von Bredig beobachtete Abnahme der katalytischen Wirksamkeit des Pt möglicherweise mit einer Sauerstoffbeladung zusammenhängt, und daß dann die H_2O_2-Katalyse und die Knallgasvereinigung von denselben Vorgängen beeinflußt würden [1]).

Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten.

Das Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen wässerigen KJ-Lösungen und Schwefelkohlenstoff wird durch den Zusatz von K-Salzen zur wässerigen Phase nach H. M. Dawson zugunsten des CS_2 verschoben [2]), obwohl das Gleichgewicht $J' + J_3$ im Wasser hierdurch nicht verändert wird. Die Löslichkeitserniedrigung des J_2 im Wasser wächst in der Reihe der Anionen Br, NO_3, Cl, C_2O_4, SO_4, also in derselben Reihenfolge, in der auch die analoge Einwirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Stoffe zunimmt. Eine Anzahl von Verteilungskoeffizienten anorganischer und organischer Stoffe ist auch von W. Herz und M. Levy bestimmt worden [3]).

Die begrenzte Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander ist häufig durch eine obere oder untere kritische Lösungstemperatur begrenzt, bei welcher die beiden Stoffe vollständig miteinander mischbar werden. Nach den eingehenden Versuchen von J. Timmermans [4]) wird der obere kritische Lösungspunkt durch den Zusatz eines Stoffes, der nur in der einen Phase löslich ist, erhöht, und zwar proportional der molekularen Konzentration des Zusatzes. Diese molekulare Erhöhung ist sehr groß, für 100 g Phenol durch Anthrachinon im System Wasser-Phenol 591,2°. Ist der zugesetzte

[1]) Vgl. dieses Jahrb., S. 58. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 605. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 818; Jahresber. d. schles. Ges. vaterl. Kultur 1906, S. 1. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 699; Zeitschr. f. physikal. Chem. 58, 129.

Stoff auch in der zweiten Flüssigkeit etwas löslich, so ist die Erhöhung geringer. Für alle Flüssigkeiten gilt ungefähr eine dem van 't Hoffschen Gesetz analoge Formel $\frac{mt}{MT} = const = 0{,}03$. Hier bedeutet M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, T die kritische Lösungstemperatur, t ihre Erhöhung durch den Zusatz von 1 Proz. eines Stoffes mit dem Molekulargewicht m. Zwischen der kritischen Lösungs- und der kritischen Verdampfungstemperatur besteht eine weitgehende, nicht nur äußerliche Analogie. Ein Stoff, der in beiden Flüssigkeiten löslich ist, erhöht stets ihre gegenseitige Löslichkeit. Die Anwendung dieses Satzes auf ineinander wenig lösliche Flüssigkeiten macht es häufig möglich, ihren kritischen Lösungspunkt schon bei mäßigen Temperaturen zu erreichen.

Wie J. von Zawidzki und M. Centnerszwer aus der Phasenregel[1]) beweisen, ist bei binären Gemischen die kritische Mischungstemperatur t_k gleich der höchsten Entmischungstemperatur t_m; für ternäre Systeme dagegen, in denen noch ein dritter in den beiden Flüssigkeiten gelöster Stoff zugegen ist, fallen diese beiden Punkte nicht zusammen. Für jene gibt es unterhalb t_m für jede Temperatur zwei Zusammensetzungen, bei denen Entmischung zutrifft; für diese ebenfalls, doch für Temperaturen unterhalb t_k. Zwischen t_m und t_k ist nur eine Art von Entmischung möglich, die als retrograde Entmischung zweiter Art bezeichnet wird.

Gleichgewichte in Schmelzflüssen.

Die Aufnahme von Erstarrungskurven gilt nach wie vor als das beste Mittel zur Aufklärung der Konstitution von Legierungen. Im Berichtsjahre ist eine außerordentlich große Zahl derartiger Diagramme aufgenommen worden, meistens durch die systematischen Untersuchungen G. Tammanns und seiner Mitarbeiter, ferner von K. Friedrich und anderen, besonders französischen und amerikanischen Forschern[2]). Zur Unterstützung der kryoskopischen Methode ist in vielen Fällen mit Erfolg die Mikrostruktur der festen Legierungen untersucht worden. Alle diese Arbeiten zeigen die große Mannigfaltigkeit, mit der die Metalle untereinander Verbindungen und feste Lösungen eingehen können. Über einige Regeln, die Tammann aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial ableiten konnte, ist schon an anderer Stelle berichtet worden (vgl. S. 12). Auf die Einzelheiten der Versuchsergebnisse kann wegen ihres Umfanges an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 19, 426. — [2]) Die betreffenden Arbeiten sind in der Zeitschr. f. anorg. Chem., Metallurgie, Compt. rend. de l'acad. und Journ. of Phys. Chem. erschienen.

Elektrochemie.

Leitvermögen.

1. Gase. Nach Versuchen von J. F. Davidson über die Leitfähigkeiten von Flammen ist nur die Temperatur der Flamme, nicht aber die der Elektroden von Einfluß[1]); dies gilt nach E. Marx aber nur für den Fall, daß die Elektrode schwach glüht[2]); sobald sie elektrisch bis zur Gelbglut erhitzt wird, steigt das Leitvermögen der Flamme, weil die Elektrode dann Elektronen aussendet.

Bekanntlich vereinigen sich die in Gasen gebildeten Ionen von selbst wieder, sowie die ionisierende Strahlung aufhört. R. D. Kleeman untersucht die Frage[3]), ob die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von der Natur der einfallenden Strahlung abhängig ist. Dies ist für β-, γ- und X-Strahlen nicht der Fall, dagegen für α-Strahlen. Je geringer deren Geschwindigkeit ist, um so rascher geht auch die Wiedervereinigung der Ionen vor sich.

H. A. Wilson und E. Gold arbeiten über das Leitvermögen der Flammen und Salzdämpfe für rasche Wechselströme[4]). Die Flamme verhält sich wie ein isolierendes Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante. Diese Kapazität wächst umgekehrt proportional mit der angelegten Potentialdifferenz und ist unabhängig von der Wechselzahl. Nur die im Kubikzentimeter vorhandene Anzahl der Ionen scheint maßgebend zu sein. In jedem Augenblicke ist von etwa 30 Salzmolekeln in der Flamme nur eines ionisiert, aber jede Molekel wird in der Sekunde wahrscheinlich mehrere Millionen Mal ionisiert und wieder gebildet.

Nichtwässerige Lösungen.

Während über das Leitvermögen wässeriger Lösungen keine wichtigeren neuen Messungen vorliegen, ist die Literatur über das Leitvermögen nichtwässeriger Lösungen außerordentlich umfangreich, und zwar in experimenteller wie theoretischer Hinsicht. Zunächst sind die ausführlichen Abhandlungen H. C. Jones' und seiner Mitarbeiter zu erwähnen. Gemeinsam mit Eugene C. Bingham wird das Leitvermögen und die innere Reibung von Salzen in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol und deren Mischungen untereinander und mit Wasser bestimmt[5]). Als Elektrolyte dienten Lithiumnitrat, Jodkalium und Calciumnitrat. In Mischungen von Aceton mit Wasser tritt ein Minimum der Leitfähigkeit und gleichzeitig ein Maximum der Viskosität ein; in den Mischungen mit den Alkoholen ändern sich bei KJ beide nach der Mischungsregel. Daraus ist

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 7, 108. — [2]) Ibid., S. 228. — [3]) Phil. Mag. [6] 12, 273. — [4]) Ibid. [6] 11, 484. — [5]) Amer. Chem. Journ. 34, 481.

zu schließen, daß in diesen Mischungen keine Änderung des Assoziationszustandes des Lösungsmittels eingetreten ist. Die anderen beiden Salze geben dagegen ein Maximum der Leitfähigkeit. Wahrscheinlich kann diese Abweichung durch eine Veränderung des Ionendurchmessers erklärt werden. Die Neigung, ein Maximum der Leitfähigkeit zu bilden, nimmt in der Reihenfolge $KJ - Ca(NO_3)_2 - LiNO_3$ zu; in derselben Reihenfolge nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab. Im Anschluß an diesen Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und dem Leitvermögen macht Bingham darauf aufmerksam[1]), daß nicht die Viskosität, sondern ihr reziproker Wert, die Fluidität, eines Flüssigkeitsgemisches sich additiv aus der Fluidität der Komponenten zusammensetzen muß; anderenfalls ist eine Veränderung des Molekularzustandes anzunehmen. Diese Folgerung wird an einem großen, von früheren Forschern beigebrachten Versuchsmaterial bestätigt.

Jones und McMaster setzen die Untersuchung von Jones und Bingham mit den Elektrolyten Lithiumbromid und Kobaltchlorid fort[2]) und erhalten ähnliche Resultate. Auch ihre Versuche lassen sich nur durch die Annahme deuten, daß der Ionendurchmesser bzw. die die Ionen umgebende Hülle sich bei der Variation des Lösungsmittels ändern. Die Temperaturkoeffizienten von Leitfähigkeit und Viskosität sind von derselben Größenordnung; die ersteren wachsen ebenso wie in wässeriger Lösung mit steigender Verdünnung.

Charles G. Carroll findet in Wasser und Methylalkohol das folgende Gesetz[3]): Die Beweglichkeit eines Ions ist direkt proportional seiner Wertigkeit, der Quadratwurzel seines Atomvolumens, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und umgekehrt proportional dessen Viskosität. Dieser Satz läßt sich theoretisch ableiten aus der Annahme, daß die Ionen gleichförmig geladene Kugeln sind, umgeben mit einer Hülle des Lösungsmittels, deren Dicke groß gegen den Radius der Atome selbst ist. Ist diese letzte Voraussetzung nicht erfüllt, so müssen Abweichungen von dem Gesetz eintreten, und diese sind auch bei Ionen mit großen Atomvolumen beobachtet worden.

Um verschiedene Lösungsmittel zu vergleichen, hat P. Walden ein und denselben Normalelektrolyten, nämlich Tetramethylammoniumjodid, in etwa 50 verschiedenen Flüssigkeiten aufgelöst und die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen und 0 und 35° untersucht[4]). Λ_∞, das durch Extrapolation berechnet wird, steht weder mit der Assoziation, noch mit der Dielektrizitäts-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 35, 195. — [2]) Ibid. 36, 325. — [3]) Ibid. 36, 594. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 129.

konstante in einem einfachen Zusammenhange. In Wasser ist $\Lambda_\infty = 112$, in den organischen Lösungen schwankt es zwischen 8 und 225. Beim Fortschreiten in einer homologen Reihe nimmt der Wert ab, desgleichen beim Übergange aliphatischer Verbindungen zu analogen aromatischen. Medien mit einer Aldehyd-, Keto- oder Cyangruppe zeigen die höchsten, solche mit einer Amino- oder Carboxylgruppe die kleinsten Werte. Die Temperaturkoeffizienten, die stets positiv sind, sind in aromatischen Lösungsmitteln größer als in aliphatischen. Das Produkt $\Lambda_\infty \times$ Temperaturkoeffizient hat in allen Lösungen denselben Wert, desgleichen das Produkt Dielektrizitätskonstante × Kubikwurzel derjenigen Verdünnung, bei welcher der Normalelektrolyt in den verschiedenen Lösungsmitteln denselben Dissoziationsgrad besitzt.

Eine zweite Abhandlung behandelt den Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und dem Leitvermögen Λ_∞ [1]). Es ergibt sich das bemerkenswerte Gesetz, daß für alle Temperaturen und Lösungsmittel das Produkt beider Größen = 0,700 ist. Abweichungen von diesem überraschend einfachen Gesetz finden sich nur bei Formamid, Milchsäurenitril, Glykol und Wasser; letzteres nimmt überhaupt eine Ausnahmestellung ein. Für die Größe der Ionenbeweglichkeit ist also nicht die Reibung der Ionen, sondern die Reibung der Flüssigkeitsteilchen maßgebend, die dem wandernden Ion assoziiert sind.

Der aus dem Leitvermögen berechnete Dissoziationsgrad ist, wie Waldens ebullioskopische Versuche zeigen [2]), für die Alkohole beträchtlich größer als der den Siedepunktserhöhungen entsprechende. Doch läßt sich diese Differenz wenigstens zum Teil durch die Verschiedenheit der Versuchstemperaturen erklären. In Nitrilen und Nitroäthan ist die Übereinstimmung ziemlich gut, in Methylrhodanid tritt entgegen der Theorie eine Siedepunktserniedrigung ein.

In einer vierten Abhandlung beschäftigt sich Walden mit der Natur des Lösungsvorganges und bestimmt die Löslichkeit seines Normalelektrolyten in einer größeren Anzahl organischer Flüssigkeiten [3]). Die Löslichkeit schwankt zwischen 0,0004 und 35,5 g $N(C_2H_5)_4J$ in 100 ccm Lösung. Die lösende Kraft eines Lösungsmittels ist um so größer, je assoziierter seine Molekeln sind; sie steigt stets mit der Temperatur, am stärksten in den OH-haltigen Lösungsmitteln. Bei 14 verschiedenen Lösungsmitteln besitzen die gesättigten Lösungen denselben Dissoziationsgrad; im allgemeinen verhalten sich die Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen umgekehrt wie ihre inneren Reibungen. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelten jedoch nur für das Tetramethylammoniumjodid, die Alkalijodide zeigen ein abweichendes Verhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 207. — [2]) Ibid., S. 281. — [3]) Ibid., S. 683.

Der Satz, daß das Produkt des Grenzleitvermögens und der inneren Reibung des Lösungsmittels konstant ist, gilt nach Lemcke auch für Lösungen des KCl und KBr in Wasser und Mischungen mit Glycerin [1]. E. Baur hat die Vermutung ausgesprochen [2], daß die Ionen eines Elektrolyten sich zwischen zwei Lösungsmitteln nur nach Maßgabe deren Dielektrizitätskonstante verteilen, daß sie also infolge ihrer ungeheuren elektrischen Ladung keinen spezifisch-chemischen Verteilungskoeffizienten besitzen. Dann müßten sich ihre Konzentrationen bei einer solchen Verteilung wie die dritten Wurzeln aus den DK verhalten. Eine vorläufige Prüfung hatte zu keiner befriedigenden Übereinstimmung geführt, doch steht die Hypothese mit den Ergebnissen Waldens über den Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und DK im Einklang. E. Abel bestreitet allerdings das Fehlen der spezifischen Teilungskoeffizienten [3].

Jean Timmermans veröffentlicht eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft eines Lösungsmittels und seiner chemischen Struktur [4]. Er arbeitet mit einer Reihe von Metallchloriden in Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Nitrilen der aliphatischen und aromatischen Reihe. Zwischen verwandten Stoffen wird der Parallelismus von DK und Dissoziationsvermögen bestätigt, der Assoziationsfaktor dagegen hat nur geringe Bedeutung. Nur im allgemeinen zeigt sich, daß die stark polymerisierten Stoffe auch stark dissoziieren. Die verschiedenen Gruppen des Lösungsmittelmoleküls haben einen bedeutenden nicht vorauszuberechnenden Einfluß. Ungesättigte Lösungsmittel sind stets dissoziierender als die analogen gesättigten.

David Stenquist hat das elektrische Leitvermögen der Kaliumhalogenide in Äthyl- und Methylalkohol bestimmt [5]; die Grenzleitfähigkeiten und die Dissoziationsgrade sind wesentlich kleiner als im Wasser.

Schließlich ist noch über eine eingehende Untersuchung von Dutoit zu berichten [6]. Das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen wurde in Alkoholen, Ketonen, Nitrilen, Pyridin und flüssigem Schwefeldioxyd bestätigt. Die Dissoziation der binären Elektrolyte ist eine additive Eigenschaft; sie nimmt ab in der Reihenfolge Rb, K, Na, Li, NH_4 für die Kationen und J, CNS, Br, Cl für Anionen. Bei ternären Elektrolyten gilt dieses Gesetz nur in den verdünntesten Lösungen, da in den konzentrierteren Komplexe auftreten. In vielen, allerdings sehr verdünnten Lösungen gilt das Ostwaldsche Gesetz. Der früher

---

[1] Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1134; Chem. Centralbl. 1906, I, S. 730. — [2] Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 936; **12**, 725. — [3] Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 612. — [4] Bull. de la Soc. chim. de Belg. **20**, 96; Chem. Centralbl. 1906, II, S. 484. — [5] Arkiv f. Kemi **2**, Heft 25, 1; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 517. — [6] Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 642.

allgemein angenommene Parallelismus von Assoziations- und Dissoziationsvermögen muß aufgegeben werden, besonders da das erstere nicht genau zu bestimmen ist.

Kurt Arndt hat das Leitvermögen geschmolzener Salze untersucht[1]). Er bediente sich der Kohlrauschschen Methode mit Telephon, das Widerstandsgefäß hatte zur Vergrößerung des Widerstandes eine U-förmige Gestalt und wurde im elektrischen Ofen auf 800 bis 1000° erhitzt. Es wurden die Leitfähigkeiten von KCl, NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und K_2CO_3 gemessen. Bei den binären Salzen nimmt die Leitfähigkeit etwa proportional der absoluten Temperatur zu, bei den ternären rascher. Die Leitfähigkeiten der drei Erdalkalichloride werden auffallenderweise an ihrem Schmelzpunkte gleich. NaCl leitet besser als KCl, während in wässerigen Lösungen das Umgekehrte der Fall ist.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Jod berichten G. N. Lewis und Pl. Wheeler. Als Elektrolyt diente Jodkalium bei den Temperaturen 120, 140, 180°[2]). Es ergab sich auffallenderweise, daß das molekulare Leitvermögen, und daher der Dissoziationsgrad mit steigender Konzentration zunimmt, und zwar in einem gewissen Konzentrationsbereich linear mit dieser. Dieses dem Massenwirkungsgesetz entgegengesetzte Verhalten erinnert an die Abweichungen der starken Elektrolyte, besonders in konzentrierter wässeriger Lösung. Beide Erscheinungen haben möglicherweise dieselbe Ursache: Das Dissoziationsvermögen wird durch den Zusatz des Elektrolyten, dem selbst ein gutes Dissoziationsvermögen zukommt, vergrößert. Eine Stütze für diese Annahme wird in den bekannten von Arrhenius entdeckten Einflüssen von Salzen und Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen schwacher Säuren in Wasser gefunden. Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens solcher Lösungen von KJ in Jod ist in den verdünnten Lösungen negativ, in den konzentrierten dagegen positiv. Auch reines Jod scheint ein gewisses Leitvermögen zu besitzen, dessen Natur allerdings noch nicht aufgeklärt ist.

A. Broca und S. Turchini behandeln die oft erörterte Frage[3]), ob der Widerstand eines Elektrolyten von der Wechselzahl abhängt. Sie benutzen Zylinder von 6 cm Durchmesser und 10 cm Länge und messen zur Bestimmung des Widerstandes die Joulesche Wärme. In sehr verdünnten Lösungen ist diese unabhängig von der Frequenz, in gut leitenden Lösungen tritt jedoch durch die rasch wechselnden Ströme eine geringere Erwärmung ein, als durch die langsamen. Die Theorie hätte das Gegenteil erwarten lassen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 337. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 179. — [3]) Compt. rend. de l'acad. **142**, 1187.

Elektrochemische Äquivalente.

Gino Gallo hat im Vorjahre das elektrochemische Äquivalent des Tellurs bestimmt [1]) und mißt jetzt nach derselben Methode das des Jods [2]), um Material für die wichtige Frage nach den Atomgewichten dieser beiden Elemente zu gewinnen. Da die Bindung des elektrolytisch ausgeschiedenen Jods als AgJ nicht quantitativ vor sich geht, muß das anodisch entwickelte J mit 1/50 n-Thiosulfat titriert werden. Mit den größten Vorsichtsmaßregeln, die alle eingehend beschrieben werden, werden stets Werte gefunden, die unter dem zuletzt gefundenen 126,98 liegen und sich also der älteren Zahl von Stas wieder nähern. Auf keinen Fall erhält man ein Atomgewicht, das größer als das des Tellurs ist. Der absolute Wert des Atomgewichtes wurde durch Vergleich mit der im selben Stromkreise abgeschiedenen Menge Ag gefunden.

Elektromotorische Kräfte.

Schon im Vorjahre war berichtet worden [3]), daß nach den Berechnungen von Nernst und von Wartenberg, die auf der experimentellen Bestimmung der Wasserdampfdissoziation fußen, die elektromotorische Kraft der Knallgaskette 1,23 Volt betragen muß, während die direkte Messung an Platinelektroden nur in maximo den Wert 1,14 ergeben hatte. Die Versuche von Abegg und Spencer haben nun wahrscheinlich gemacht [4]), daß sich am Pt auch niemals ein höherer Wert würde erreichen lassen; andererseits hatte auch Haber aus dem Wasserglasgleichgewicht einen beträchtlich höheren Wert berechnet [5]). Diese Differenz erklärt Nernst durch die Annahme, daß an der Platin-Sauerstoffelektrode nicht der gasförmige Sauerstoff, sondern ein irreversibel gebildetes Platinoxyd elektromotorisch wirksam ist; daher kann bei der kathodischen Auflösung von Sauerstoff nur die der Reduktion dieses Pt-Oxyds entsprechende Arbeit geleistet werden. Dieser Schluß ist nun im Berichtsjahre durch eine Reihe von Arbeiten wahrscheinlich gemacht worden.

Zunächst hat Newton G. Lewis die mit der Berechnung von Nernst und von Wartenberg nahezu übereinstimmende Zahl 1,22 Volt auf ganz anderem Wege erhalten [6]). Seine Versuche über die Dissoziation des Silberoxyds hatten ihm gezeigt, daß das Ag_2O bei 302° einen Sauerstoffdissoziationsdruck von 20,5 Atm., bei 325° von 32 und bei 445° von 207 Atm. besitzt.

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, I, 23; dieses Jahrb. 1905, S. 34. — [2]) Gazz. chim. ital. 36, II, 110. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 23 (1905). — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 379. — [5]) Thermodynamik techn. Gasreaktionen. München 1905. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 139, 158; Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 449.

Mit Hilfe der bekannten Reaktionswärme berechnet sich hieraus für 25° der Dissoziationsdruck von $5{,}10^{-4}$ Atm. Eine Ag-Elektrode, die in eine an Ag_2O gesättigte Lösung taucht, ist also mit einer Sauerstoffelektrode von diesem Partialdruck im Gleichgewicht. Lewis hat nun das Potential einer solchen Ag_2O-Elektrode mit Hilfe der bekannten Löslichkeit des Ag_2O auf das Ag-Normalpotential reduziert und dieses mit aller Sorgfalt neu bestimmt. Er erhielt bei 25° gegen die Dezinormalelektrode — 0,397 Volt. Dann berechnet er für die elektromotorische Kraft des Sauerstoffs gegenüber Wasserstoff in derselben Lösung 1,217 Volt, mit einer Genauigkeit von wenigen Millivolt.

F. Haber hat mit einigen Mitarbeitern die Knallgaskette bei hohen Temperaturen untersucht, und findet mit steigender Temperatur stets größere Annäherung an den thermodynamisch berechneten Wert. Bei den Versuchen von Haber und Fleischmann[1]) dienen als Elektrolyte bis 570° dünne Glasplatten, die zu beiden Seiten mit Au oder Pt belegt waren, bis 1100° glasierte und auf beiden Seiten platinierte Porzellanröhren. Es wurden die elektromotorischen Kräfte von reinem H_2 gegen mit Stickstoff verdünnten H_2, und desgleichen von Sauerstoff gemessen, und diese Messungen ergaben sehr gute Bestätigung der Nernstschen Formeln. Ketten, die aus Wasserstoff und Sauerstoff mit wechselndem Gehalt an Wasserdampf zusammengesetzt waren, ergaben stets zu kleine Werte, doch war die Differenz viel kleiner als in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Wie F. Haber und Glyn W. A. Foster nachwiesen[2]), entspricht besonders der Einfluß des Wasserdampfes nicht der Theorie. Es ließ sich jedoch zeigen, daß diese Abweichung durch eine Einwirkung des Wasserdampfes auf das Porzellan erklärt wird.

Nach Versuchen von Haber und Bruner ist das sogenannte Jacquessche Kohlenelement, bestehend aus Kohle und Eisen in geschmolzenem Ätznatron eine Knallgaskette[3]). W. H. Patterson hat auf Veranlassung von Haber weitere Versuche mit diesem Element angestellt[4]) und als Wasserstoffelektrode einen Fe-Draht, als Luftelektrode Pt benutzt. Auch seine Messungen stehen mit dem aus den Gasgleichgewichten für das Sauerstoffpotential berechneten Wert in Einklang und beweisen damit, daß die in wässeriger Lösung erhaltene Zahl 1,14 Volt zu niedrig ist.

An den Wert 1,23 Volt schließt Haber eine interessante Rechnung an; er findet nämlich unter Benutzung des von ihm früher erhaltenen Wertes für das Reduktionspotential des Wasser-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 415; Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 245. — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 51, 289. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 697. — [4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 51, 356; Phil. Mag. (6) 13, 181.

stoffsuperoxyds, daß der Vorgang $H_2O_2 + 2\Theta = 2OH'$ mit einer elektromotorischen Kraft von 1,66 Volt vor sich gehen müßte. Bei dieser Spannung tritt aber bekanntlich Wasserzersetzung am Pt ein. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß an der Anode primär H_2O_2 entsteht, das dann durch das Pt der Elektrode rasch zersetzt wird. Der Referent möchte sich allerdings dieser Hypothese nicht anschließen, da einerseits an der Anode niemals H_2O_2 nachgewiesen worden ist und ferner der Einfluß der verschiedenen Metalle auf die sogenannte Überspannung des Sauerstoffs nur schwierig mit der primären H_2O_2-Bildung in Einklang gebracht werden könnte.

Das Oxydationspotential des Bleisuperoxyds ist von verschiedenen Seiten bestimmt worden. F. Dolezalek und K. Finckh maßen die elektromotorische Kraft einer Pt-Elektrode in gesättigten Lösungen von Plumbisulfat und verschiedenem Schwefelsäuregehalt [1]). Es ergab sich gegen die Wasserstoffelektrode bei 11,5° ein Maximum von 1,90 Volt bei einem Gehalte der Lösung von 0,6 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. H_2O. Zur Erklärung wird bewiesen, daß in verdünnterer Säure der Vorgang $PbOSO_4 + H_2 = PbSO_4 + H_2O$ elektromotorisch wirksam ist, und daß somit die elektromotorische Kraft mit steigender Säurekonzentration und abnehmendem Wasserdampfdruck wachsen muß. In konzentrierter Säure tritt jedoch die Reaktion $Pb(SO_4)_2 + H_2 = PbSO_4 + H_2SO_4$ ein, und die elektromotorische Kraft muß mit wachsender Säurekonzentration abnehmen. Das absolute Potential des vierwertigen Pb ist aus diesen Zahlen nicht berechenbar, weil der Gehalt der Plumbisulfatlösung an vierwertigen Bleiionen nicht bekannt ist, doch versuchen R. Abegg und A. C. Cumming es wenigstens angenähert zu berechnen [2]). Sie gehen von der Tatsache aus, daß die Lösungen der Nitrate am weitgehendsten dissoziiert sind. Daher bestimmen sie die Löslichkeit von PbO_2 in HNO_3 und nehmen angenähert an, daß die Ionenkonzentration an vierwertigem Blei der Gesamtlöslichkeit entspricht. In 11,5 n-Säure beträgt diese Löslichkeit z. B. 1,57 Millimol im Liter (25°). Dann wurde die elektromotorische Kraft einer Pt-Elektrode in bekannten Lösungen von Plumbo- und Plumbinitrat gemessen. Aus den erhaltenen Zahlen kann berechnet werden, daß die Oxydationstendenz der Plumbiionen beim Übergang in Plumboionen in Lösungen, die an beiden Ionenarten normal sind, 1,8 Volt beträgt. Nach der bekannten Lutherschen Regel wird hieraus das Potential des vierwertigen Pb, also das Potential des Vorganges $Pb/Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}n$ zu 0,8 Volt berechnet.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 320. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 19; Trans. Faraday Soc. 1906.

W. Maitland hat das Ferri-Ferropotential und gleichzeitig das Jodpotential neu bestimmt[1]). Für das letztere wurde bei 25° in gesättigter Jodlösung und an Jodionen n-Lösung gegen die Normalkalomelelektrode der Wert 0,2569, und in an J_2 n-Lösung 0,3418 Volt gefunden, in guter Übereinstimmung mit früheren Angaben. Dieser Wert läßt sich durch das Ferri-Ferropotential kontrollieren, da in gemeinsamen Lösungen von Jod, Jodionen, Ferri- und Ferroionen, in denen Gleichgewicht besteht, das Jod- und das Ferri-Ferropotential einander gleich sein müssen. Die Versuche wurden in Nitratlösungen ausgeführt, weil in diesen die Ionenkonzentrationen der Eisensalze der analytischen Konzentration am nächsten kommen; nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Lösung analysiert und aus dem vorher bestimmten Ferri-Ferropotential unter Berücksichtigung der Konzentrationen das Normaljodpotential berechnet. Die Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werte war völlig befriedigend. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes fällt bei der Reduktion des Ferrisalzes durch Jodionen das Eisenpotential, während das Jodpotential ansteigt. Tatsächlich wird ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft beobachtet; mithin spricht die Pt-Elektrode auf das Jodpotential rascher an als auf das Ferripotential.

A. Mazzucchelli und C. Barbero[2]) stellen eine Reihe von Versuchen über die Oxydationspotentiale von Wasserstoffsuperoxyd und von Peroxyden und Fluorperoxydsalzen von Ti, Vd, Mo, W und U an Platin- und Goldelektroden an. Alle diese Verbindungen entstehen aus Wasserstoffsuperoxyd durch doppelte Umsetzung. Ihre Potentiale besitzen Werte, die in der Nähe des H_2O_2-Potentials und um etwa 0,4 Volt tiefer als das des atmosphärischen O_2 liegen. Diese Peroxyde sind also ebenso wie H_2O_2 Reduktionsmittel.

Julian Zedner setzt seine Untersuchungen über den Jungner-Edison-Akkumulator fort[3]), um den Hydratationszustand der Nickeloxyde aufzuklären. Würden die beiden auftretenden Oxydationsstufen wasserfrei sein (NiO und Ni_2O_3), so dürfte die Konzentration des Elektrolyten, KOH, keinen Einfluß auf die elektromotorische Kraft der Ni-Elektrode ausüben. Tatsächlich nimmt ihr Potential, gegen Wasserstoff in derselben Lösung gemessen, mit wachsender Laugenkonzentration ab. Daraus folgt, daß bei der Entladung der Elektrode Wasser entzogen wird. Aus den sorgfältig quantitativ angestellten Versuchen konnte gefolgert werden, daß die Entladung vom Hydrat $Ni(OH)_3$ zum $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ führt. Bei der Entladung zeigen sich deutlich zwei Stufen;

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 263. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 35, 109. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 463; s. auch ibid. 11, 809.

die erste entspricht dem eben formulierten Vorgang, die zweite der Entladung des beim Laden von der aktiven Masse okkludierten Sauerstoffs. Diese zweite Stufe tritt bei der Ladungskurve nicht auf.

Zu erwähnen wäre noch eine Arbeit von Charles E. Fawsitt über Metallpotentiale[1]). Durch mechanische Behandlung, z. B. Hämmern oder Polieren, oder auch durch Abschrecken werden die meisten Metalle um einige Millivolt oder auch Centivolt unedler, als ihre stabilen, kristallinischen Modifikationen.

Über die Abhängigkeit von Potentialen vom Lösungsmittel liegt eine Experimentaluntersuchung von L. Kahlenberg und A. S. Mc. Daniel vor[2]). Diese Autoren haben die Potentiale von Mangan- und Bleisuperoxyd in Lösungen von Lithiumchlorid in Aceton, Pyridin, Amylamin und Wasser gegen die Normalkalomelelektrode bestimmt. Es ergab sich, wie auch die Theorie vorhersagt, daß die Oxydationspotentiale in den basischen Lösungen kleiner sind als in dem neutralen Aceton und in reinem Wasser. Da aber die Ionenkonzentrationen der verwendeten Lösungen nicht vergleichbar und die Flüssigkeitspotentiale an der Berührungsstelle der nichtwässerigen Lösungen und der Normalelektrodenflüssigkeit nicht bekannt sind, kommt nach der Meinung des Referenten den Messungen der Verfasser nur geringe Bedeutung[3]) zu.

Passivität.

Die früher allgemein anerkannte, dann verpönte Oxydtheorie hat wieder eine größere Zahl von Anhängern gewonnen. So führen F. Haber und F. Goldschmidt die Passivität des Eisens in neutraler und alkalischer Lösung auf die Bildung einer leitenden, schwerlöslichen Oxydhaut zurück[4]). In einer Untersuchung, die durch den anodischen Angriff des Eisens seitens vagabundierender Ströme im Erdreich veranlaßt wurde, werden die elektromotorischen Kräfte von Fe-Elektroden bei anodischer Polarisation gegen eine Normalelektrode gemessen. Der Angriff des Eisens hängt nur von der Natur der Lösung ab, ein Schwellenwert der Spannung existiert nicht. Befindet sich in der Lösung Chlorid oder freie CO_2, so geht das Fe in Lösung, anderenfalls ist es passiv, und zwar werden je nach den Umständen alle möglichen Potentiale zwischen dem des aktiven und passivsten Werte erhalten. Gerade dieser Umstand macht es wahrscheinlich, daß die Passivität durch die Bildung einer allerdings nicht lückenlos haftenden, sondern rissigen

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 26, 1. Februar 1906; Chem. Centralbl. 1906, I, S. 899. — [2]) Chem. Centralbl. 1907, I, S. 220. — [3]) Vgl. hierzu auch E. Abel, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 612. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 49.

Oxydhaut verursacht wird. Daß es Eisenoxyde, die den Strom leiten, gibt, ist durch Versuche von Haber und Kaufmann bewiesen worden[1]). Daß eine mit Poren versehene Haut eines edlen Metalles das Potential eines unedlen Metalles je nach der Größe der Poren um alle möglichen Werte bis auf den Potentialwert des edlen Metalles herabdrücken kann, wird experimentell bewiesen durch Potentialmessungen an einem Stahlblech, das elektrolytisch mit verschieden dicken Cu-Schichten überzogen wurde, ferner an einem sehr dünnen rissigen Pt-Blech, dessen eine Seite elektrolytisch mit Zn überzogen und dessen andere mittels eines Tropfens $ZnSO_4$-Lösung mit einer Dezinormalelektrode verbunden wurde. Das passive, also mit einer Oxydhaut überzogene Fe, stellt mit Sauerstoff ein heterogenes, nicht stabiles System dar, welches sich nur langsam in ein stabiles umwandeln, d. h. auflösen kann. In letzter Linie wird also die Passivität nicht als eine Gleichgewichtsverschiebung, sondern als eine Verlangsamung der Auflösung aufgefaßt. Des weiteren wird in der genannten Abhandlung und in einer folgenden von F. Haber und Liese gezeigt[2]), wie man die Hilfsmittel der modernen Elektrochemie zur Aufdeckung vagabundierender Ströme im Erdreich und zur Verhütung der Beschädigungen von Rohrleitungen mit Erfolg verwerten kann.

Erich Müller und F. Spitzer veröffentlichen eine Abhandlung über anodische Oxydbildung und Passivität[3]). Sie zeigen zunächst, daß bei der Elektrolyse vieler komplexen Schwermetallsalze sich an der Anode Oxydniederschläge bilden, obwohl die Oxyde in der Lösung löslich sind. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Verarmung an den auflösenden Ionen in unmittelbarer Nähe der Anode. Ferner beweisen sie, daß unangreifbare Elektroden aus Pt, die in einer Fe-, Ni- oder Co-Lösung anodisch polarisiert wurden, selbst wenn eine Oxydschicht noch nicht sichtbar ist, sich ganz so verhalten, wie passive Anoden aus demselben Metall. Durch anodische Polarisation wird die anodische Überspannung des Pt in einer solchen Metallösung vermindert; dies beweist, daß sich, auch ohne daß man es sieht, eine oxydische Deckschicht gebildet hat. Auch C. McCheyne Gordon und Friend E. Clarke folgern aus ihren Messungen über die Kapazität von Fe-Elektroden auf die Existenz einer Oxydhaut[4]). Die Kapazität der passiven Fe-Drähte ist zwar nicht wesentlich von der der aktiven verschieden, doch verhalten sich die passiven mit Ausnahme der in konzentrierte HNO_3 passivierten, wie Kondensatoren mit großen parallel geschalteten Widerständen. Diese

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 738, 1901. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 829. — [3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 50, 321. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 769.

Widerstände deuten auf einen schlecht leitenden Überzug, also auf eine Oxydhaut, hin.

Über einen Vortrag von Wolf J. Müller auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart soll erst nach Erscheinen der ausführlichen Publikation berichtet werden.

Nach O. Sackur ist auch der Wasserstoff in seinem anodischen Verhalten den passiven Metallen an die Seite zu stellen [1]). Legt man nämlich an zwei Platinelektroden, die in eine stets mit Wasserstoff gesättigte Lösung tauchen, eine Spannung, welche kleiner als die Zersetzungsspannung des Wassers ist, so müßte nach der Nernstschen Theorie des Reststromes die Stromstärke durch die Geschwindigkeit bedingt sein, mit der der gelöste Wasserstoff zur Anode hindiffundiert und dort in Lösung geht. Wie Merriam gefunden hat [2]), ist sie jedoch bedeutend kleiner und Sackur konnte feststellen, daß sie ein Minimum ist, wenn die Anode etwa auf Sauerstoffpotential polarisiert ist. Daraus wurde in Anlehnung an die Nernstsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System geschlossen, daß die anodische Auflösung des H_2 langsam gegen seine Diffusion zur Elektrode hin verläuft, und zwar muß seine Ionisationsgeschwindigkeit durch die anodische Beladung mit Sauerstoff noch verlangsamt werden. Nach der von Sackur früher entwickelten Theorie [3]) kommt jede anodische Auflösung dadurch zustande, daß die entladenen Anionen mit dem sich lösenden Stoff reagieren; die anodische Oxydation des Wasserstoffs verläuft also in der zu den Versuchen benutzten Schwefelsäure über die Reaktion $H_2 + O = H_2O$ oder $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$. Die Knallgaskatalyse des Pt müßte also durch seine anodische Beladung mit Sauerstoff vergiftet werden. Diese Folgerung wurde direkt experimentell bestätigt. Elektrolytisch entwickeltes Knallgas wurde an einem großen platiniertem Pt-Blech vorbeigeleitet, das seinerseits mit Wasserstoff oder Sauerstoff polarisiert werden konnte. Die Messung der verschwundenen Menge Knallgas lehrte, daß nur an vor oder während des Versuchs kathodisch polarisiertem Pt eine merkliche katalytische Wirkung stattfindet, während an dem mit O_2 beladenen Pt keine Knallgasvereinigung stattfindet. Eine theoretische Erklärung ergab sich folgendermaßen: Die Vereinigung des H_2 und O_2 findet in der Metallphase statt nach den bekannten Gesetzen der Reaktionskinetik. Dann muß die Wasserstoffbeladung des Pt infolge der großen Löslichkeit dieses Gases und der erhöhten Potenz, mit der es in die Geschwindigkeitsgleichung eintritt, eine größere Beschleunigung hervorrufen als eine Sauerstoffvorbehandlung.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 641. — [2]) Nernst und Merrian, Zeitschr. f. physikal. Chem. 53, 235. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 841 (1904).

Ebenso wie beim Platin wird auch die katalytische Kraft der übrigen Metalle auf die Knallgasvereinigung durch deren Sauerstoffbeladung vermindert. Zum Nachweis diente, wie O. Sackur in einer Abhandlung über Passivität und Katalyse zeigte[1]), die Messung des Reststromes in einer sauerstoffhaltigen Sodalösung an Kathoden der betreffenden Metalle. Solange die angelegte Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers bleibt, kann ein Strom nur dadurch zustande kommen, daß der zur Kathode geführte Wasserstoff durch den Sauerstoff der Lösung oxydiert wird. Es ergab sich, daß die Stromstärke und daher auch die Oxydationsgeschwindigkeit stets durch eine anodische Vorpolarisation vermindert wird. Die katalytische Kraft der Metalle nimmt in der Reihe Ag, Cu, Pb, Zn, Ni, Fe, Sn, Cr ab; in derselben Reihenfolge nimmt aber ihre Passivierbarkeit zu, und dieser deutliche Antagonismus bestätigt die von Sackur aufgestellte Theorie der Passivität, nach der die anodische Auflösung der Metalle über eine primäre Wasserstoffentladung verläuft und die Oxydation dieses Wasserstoffs die Geschwindigkeit der Metallauflösung bedingt.

Vorgänge an den Elektroden. Oxydationen und Reduktionen.

R. Abegg und J. Shukoff werfen die Frage auf[2]), mit welcher Wertigkeit ein Metall, das verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag, aus seinen Lösungen ausgeschieden wird. Es wird häufig angenommen, daß die gerade in der Lösung vorhandene Wertigkeitsstufe maßgebend ist. Dies kann nicht richtig sein, wenn sich an der Elektrode das Gleichgewicht zwischen dem Metall und seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen rasch einstellt, wie es z. B. beim Hg der Fall ist. Dann müssen die einzelnen Ionen in dem Verhältnis, in dem sie am Gleichgewicht teilnehmen, abgeschieden werden. Für Hg ist das Verhältnis Mercuro- zu Mercuriionen im Gleichgewicht mit metallischem Hg = 120, demnach muß das Hg aus seinen Lösungen zu 120/121 als $Hg^{\cdot}$, zu 1/121 als $Hg^{\cdot\cdot}$ abgeschieden werden. Diese Folgerung wurde in Nitratlösung völlig bestätigt. Auf die in Komplexlösungen auftretenden Verwickelungen soll später eingegangen werden.

W. Traube und A. Biltz haben ihre Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation von Ammoniak fortgesetzt und kommen zu folgenden Ergebnissen[3]): Zur Oxydation von NH_3 ist neben dem Cu die Gegenwart einer starken Base notwendig.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 637. — [2]) Ibid., S. 457. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 166.

Hierdurch wird es möglich, hoch konzentrierte Nitritlösung neben wenig Nitrat zu erhalten; doch wächst schließlich der zur Oxydation des Nitrits verbrauchte Stromanteil.

M. G. Levi und F. Ageno finden, daß die Oxydation von Ammoniumlösungen zu Nitrat durch die Gegenwart von F'-Ionen begünstigt wird[1]), doch gelingt es nie, eine höhere Stromausbeute als 80 Proz. zu erzielen. Schwefelsaure Lösungen von Mangansulfat geben anodisch nur Manganisalz, bei Gegenwart von Fluoriden dagegen Übermangansäure. Stets wird das Anodenpotential durch den Zusatz des Fluorids erhöht.

A. Chilesotti hat sehr eingehende Versuche über die Reduktion der Molybdänsäure angestellt[2]). In salzsaurer Lösung tritt stets Reduktion zur dreiwertigen Stufe ein, doch wird ein Teil des Stromes immer zur Wasserstoffentwickelung verbraucht. Hg-Kathoden liefern die schlechteste Ausbeute, bessere Pt und Sn, die besten Pb. Da Pb und Hg nahe die gleiche Überspannung besitzen, so kann diese allein nicht für das Reduktionsvermögen einer Kathode maßgebend sein. Am platinierten Pt wird die Molybdänsäure nur zur fünfwertigen Stufe reduziert, da das hier zur Wasserstoffentwickelung notwendige Potential offenbar zu einer weiteren Reduktion nicht ausreicht. Potentialmessungen, die während der Dauer der Elektrolyse angestellt wurden, zeigen, daß die Reduktion stufenweise verläuft und sich zuerst immer die fünfwertige Verbindung bildet. Anzeichen für eine vierwertige wurden nicht gefunden. Für die Geschwindigkeit der Einzelvorgänge sind die äußeren Umstände, vor allem die katalytische Wirkung des Elektrodenmetalles von Einfluß.

Arthur Löb berichtet über elektrolytische Versuche mit Wechselstrom[3]). Schon Le Blanc und Schick hatten gefunden[4]), daß Cu in KCN durch langsamen Wechselstrom nur aufgelöst, aber nicht abgeschieden wird; von einer gewissen Frequenz an aber wird es auch wieder ausgeschieden, weil die Stromumkehr rascher erfolgt als die Komplexbildung in der Lösung. Der Verfasser findet, daß bei seinen Versuchen die Komplexbildung in 1n-KCN in $^1/_{40000}$, in 4n-KCN in $^1/_{80000}$ Sekunden noch nicht begonnen hat. Unter Umständen ergaben jedoch die Anoden eine viel geringere Auflösung als gewöhnlich, das Cu wurde passiv. Die Auflösung ist beim Cu wie auch beim Zn um so größer, je rauher und kantiger die Oberfläche ist. Ni und Fe verhalten sich in Gleichstrom bei hoher Stromdichte passiv. Wechselstrom wirkt zunächst aktivierend und begünstigt die Auflösung, bei hoher

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 615. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 146, 173, 197. — [3]) Ibid., S. 79. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 46, 223 (1903).

Wechselzahl jedoch wird die Auflösung durch die Ausfällung wieder zum Teil kompensiert. Versuche mit unsymmetrischem Wechselstrom bestätigen im allgemeinen die früher gemachten Erfahrungen. Bemerkenswert ist, daß von Cu-Elektroden diejenige stärker passiv wird, die vorzugsweise Kathode ist, obwohl an ihr lebhaft Wasserstoff entwickelt wird. Ferner wird auf eine Beziehung zum Atomgewicht hingewiesen. Alle Metalle, deren Atomgewicht größer als 106 ist, werden aus cyankalischer Lösung durch Gleichstrom und durch H_2S gefällt, die Elemente mit kleinerem Atomgewicht durch letzteren nicht.

Bei der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Wechselstrom tritt nach A. Coppadoro keine Zersetzung ein [1]), wenn die Stromdichte kleiner als 50 Amp. pro Quadratdezimeter ist. Mit höheren Stromdichten erhält man eine mäßige Menge Hypochlorit. Chlor entsteht fast nie, sehr selten Chlorat. Pt-Elektroden werden angegriffen und platinieren sich; mit Graphitelektroden tritt die Hypochloritbildung erst bei wesentlich größeren Stromdichten ein, doch werden auch diese Elektroden stark angegriffen. Der Zusatz von Chromat oder Bichromat erhöht die Ausbeute an Chlorat.

Reststrom und Polarisation.

Fritz Weigert hat nach der Methode von Nernst und Merriam [2]) die Depolarisationsgeschwindigkeit verschiedener Oxydationsmittel miteinander verglichen [3]). An Stelle der früher benutzten rotierenden Spitze diente als polarisierbare Elektrode ein konzentrisch rotierender Pt-Ring, an welchem die durch Adhäsion haftende Diffusionsschicht überall eine gleichmäßige Dicke besitzt. Bei niedrigen Potentialen, also kleinen Wasserstoffpartialdrucken an der Kathode, wird die Depolarisationsgeschwindigkeit an der Kathode klein sein gegen die der Diffusion des Depolarisators, und die Reststromstärke wird mit dem Partialdruck des Wasserstoffs an der Elektrode, also mit einer Exponentialfunktion des Potentials ansteigen. Allmählich wird jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit die Stromstärke bedingen, und die Kurve wird horizontal bis zum Zersetzungspunkt verlaufen. Der steile Anstieg der Reststromkurve wird bei um so niederem Potential erreicht sein, je größer die Oxydationsgeschwindigkeit seitens des Depolarisationsmittels ist. Nach diesem Verfahren wurde die folgende Reihe nach abnehmender Geschwindigkeit gefunden: J_2, Br_2, MnO_4', JO_3', BrO_3', O_2, Cr_2O_7'', S_2O_8'', H_2O_2. Sind an der

[1]) Gazz. chim. ital. 35, II, 604; 36, II, 321. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 53, 235; dieses Jahrb. XV, S. 30 (1905). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 377.

Elektrode mehrere Vorgänge möglich, so kann jedem einzelnen ein charakteristisches, horizontales Gebiet der Reststromkurve entsprechen. So ergab sich, daß bei der Oxydation des Jodions zwischen 0,56 und 1,2 Volt Jod, oberhalb dieser Spannung Jodat gebildet wird. Auch der absolute Betrag dieses, bei höherem Potentiale liegenden Reststromes läßt sich quantitativ aus dem Diffusionskoeffizienten des Jods berechnen.

Erich Brunner, der in einer Abhandlung zur Elektrochemie der Jodsauerstoffverbindungen den von der Spannung unabhängigen Reststrom zweckmäßig als „Grenzstrom" bezeichnet[1]), nimmt auf dem anodischen Grenzstrom in verdünnter Lösung eine Oxydation zu Hypojodit an. In alkalischer Lösung werden zwei kathodische Grenzströme beobachtet; der erste entspricht der Reduktion des Hypojodits, der zweite der des Jodats, welches wahrscheinlich primär zu Jodit, (JO_2'), reduziert wird. Dasselbe Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich auch bei der Umsetzung von Hypojodit zu Jodat. Die Abhandlungen von Weigert und Brunner zeigen beide übereinstimmend, daß der Verlauf der Reststromkurve uns wichtige Einblicke in den Mechanismus chemischer Reaktionen gestattet.

Gilbert Newton Lewis und Richard Fay Jackson studierten die Polarisation an einer Hg-Elektrode[2]). Als Anode diente eine konstante Wasserstoffelektrode an platiniertem Pt, die schwefelsaure Versuchslösung wurde sorgfältig von allen oxydierenden Verunreinigungen befreit und an H_2 gesättigt. Wenn am Hg keine Überspannung vorhanden wäre, so dürfte auch keine Polarisation auftreten; deren Abhängigkeit von der Stromstärke muß also Licht auf die Natur der Überspannung werfen. Bis zu Spannungen von 0,6 Volt stellte sich eine konstante Stromstärke schon eine Minute nach Einschaltung der Spannung ein, und zwar wuchs die Polarisation genau linear mit dem Logarithmus der Stromstärke. Durch eine eingehende Diskussion dieses Resultates machen es die Verfasser wahrscheinlich, daß die Überspannung am Hg auf der Langsamkeit des Vorganges $2H = H_2$ beruht.

F. Krüger diskutiert die Frage, ob polarisierte Zellen oszillatorische Entladungen geben können[3]). Dies ist der Fall, wenn die Polarisation im Sinne der Helmholtzschen Theorie durch die Ausbildung von Doppelschichten bedingt wird, wie z. B. an Pt-Elektroden in H_2SO_4. Wird aber die Polarisation nur durch eine Konzentrationsänderung des Elektrolyten an den Elektroden hervorgerufen, wie z. B. an Hg-Elektroden in Lösungen, die an Mercurosulfat gesättigt sind, so tritt unter allen Umständen eine praktisch

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 321. — [2]) Ibid., S. 193. — [3]) Ann. d. Phys. (4) 21, 701.

unperiodische Entladung ein. Diese Folgerungen der Theorie wurden durch die Versuche völlig bestätigt.

M. Gouy hat seine bereits früher begonnenen Studien [1]) über Elektrokapillarität fortgesetzt [2]). Es wird der Einfluß organischer Zusätze auf die Oberflächenspannung des polarisierten Hg durch Messung seiner kapillaren Steighöhe bestimmt. Die Veränderung der Elektrokapillarkurve ist je nach der Natur des Zusatzes ein sehr mannigfacher, doch ist im allgemeinen eine Depression zu konstatieren. Die Lage des Maximums wird gewöhnlich verschoben und zwar bis zu Werten von einigen Zehntel Volt, eine Symmetrie der beiden Äste ist manchmal, aber nicht immer vorhanden. Hieraus ergibt sich, daß das Maximum nicht der Punkt ist, an welchem Elektrode und Elektrolyt das gleiche Potential haben. Die Einzelheiten der an 200 verschiedenen Stoffen ausgeführten Messungen, der Einfluß der Temperatur und Konzentration können in der Besprechung nicht wiedergegeben werden.

Photochemie.

N. Hesehus hat durch Berechnung älterer Versuche die Siemenssche Theorie bestätigt, nach der unter dem Einfluß von Licht und Wärme das schlechtleitende kristallinische Selen in eine allotrope Form, das gutleitende metallische Selen, übergeht [3]). Unter dem Einflusse des Lichtes nimmt die Zahl der freien Elektronen in diesem letzteren rasch zu. Auch R. Marc schließt sich dieser Umwandlungstheorie auf Grund zahlreicher Versuche an [4]). Die Form A geht unter Wärmeentwickelung in die besser leitende Form B über. Aber auch diese ist nicht stabil, sondern es stellt sich bei etwa 200° ein Gleichgewichtszustand zwischen den Formen A und B ein. Derselbe hängt von der Temperatur ab, doch ist seine Einstellungsgeschwindigkeit unter Umständen nur gering; durch die Gegenwart von Ag wird sie katalytisch beschleunigt. Ein Gehalt an SeO_2 erhöht die Leitfähigkeit bedeutend. Da das Gleichgewicht im Lichte zugunsten der besser leitenden Modifikation verschoben wird, so liegt die größere Lichtempfindlichkeit in der Nähe des Dunkelgleichgewichtes.

P. von Schrott hat eine eingehende Untersuchung über das lichtempfindliche Selen angestellt [5]). Er kann die Siemenssche Theorie nicht völlig bestätigen, doch nimmt auch er das Vorhandensein verschiedener Modifikationen an. Das von ihm aus Kaliumselenid erhaltene Selen A leitet den Strom nicht und besitzt keine

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) 28, 145. — [2]) Ibid. (8) 8, 291; 9, 75. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 221; Physikal. Zeitschr. 7, 163. — [4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 48, 393; 50, 446. — [5]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-Naturw. Kl. 115, Abt. IIa, 1; Chem. Centralbl. 1907, I, S. 7.

Lichtempfindlichkeit. Durch Erwärmen wandelt es sich in das metallisch leitende Selen B um, das der alleinige Träger der Lichtempfindlichkeit ist. Die durch Erhitzen der amorphen Form und des Selens A erhaltene Modifikation ist eine feste Lösung von B in A, deren Gehalt an B die Leitfähigkeit bestimmt. Die Verminderung des Widerstandes durch Belichtung kann durch eine Ionisierung des Selens B erklärt werden.

Ch. H. Burgess und D. L. Chapman setzen ihre Untersuchung über die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte fort[1]). Die schon früher beobachtete Induktionsperiode muß durch die Gegenwart einer verzögernden Verunreinigung bedingt sein. Es stellte sich heraus, daß es sich um eine gasförmige Verunreinigung handelt, die bei der Oxydation von NH_3 durch Cl_2 entsteht. Wenn die Gase in der Versuchskammer vollständig rein, besonders von jeder ammoniakalischen Verunreinigung frei sind, so tritt keine Induktionszeit auf. Auch die Chlorierung von Formaldehyd wird durch NH_3 oder NH_3-Derivate verzögert. Der Absorptionskoeffizient von Mischungen von Cl_2 und Luft einerseits und Wasserstoff andererseits ist völlig der gleiche. Die Absorption im Cl_2 liefert daher wahrscheinlich die Energie, die die Vereinigung des H_2 und Cl_2 hervorbringt. Auch Harold B. Dixon schließt sich dieser Erklärung der Induktionszeit an[2]) und stützt sie durch eine historische Übersicht der einschlägigen Literatur. Er nimmt an, daß das System H_2, Cl_2, H_2O durch das Licht in eine eigentümliche Vibration versetzt wird, in der es zur chemischen Reaktion befähigt ist. Ist nun ein unregelmäßig schwingender Körper, wenn auch nur in kleinen Mengen, vorhanden, so muß er die harmonischen Schwingungen der anderen Molekeln stören und die Reaktion verzögern. Die Annahme dieser harmonischen Schwingung scheint dem Referenten nur schwer mit der üblichen kinetischen Gastheorie vereinbar zu sein.

R. Luther und E. Goldberg studierten die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte[3]). Die Versuche wurden in einem luftdicht abgeschlossenen planparallelen Gefäß mit sehr dünner Stirnwand aus Glas ausgeführt. Als Lichtquelle diente bei den meisten Versuchen eine Bogenlampe, bei einigen eine Uviollampe. Es ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit keine eindeutige Funktion der Chlorkonzentration ist, sondern vom Anfangsgehalte der Lösung an Cl_2 abhängt. Auch bei hoher Anfangskonzentration nimmt sie mit der Zeit zu. Es besteht also wie auch bei anderen photochemischen Reaktionen eine Induktionszeit, doch kann diese,

---

[1]) Proc. Chem. Soc. London 22, 37; Journ. Chem. Soc. 89, 1399. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 195. — [3]) Zeitschr. f. Photographie, Photophys. u. Photochem. 4, 61; Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 93.

wie besondere Versuche zeigen, auf thermischen oder optischen Verhältnissen nicht beruhen. Durch einen Zufall wurde die Ursache der Erscheinung entdeckt: die Gegenwart von Sauerstoff, der im Benzol merklich löslich ist, verzögert die Reaktion. Sauerstofffreies Benzol wird bei Belichtung mit der Uviollampe in kurzer Zeit stetig chloriert. Der hemmende Einfluß von O auf Photochlorierungen scheint ganz allgemein zu bestehen, und zwar wird dieser offenbar während der Chlorierung verbraucht, doch fehlt zurzeit jeder Anhalt über den Reaktionsmechanismus. Der große Temperatureinfluß auf die Chlorierung des Benzols, der im Gegensatz zu den kleinen Temperaturkoeffizienten anderer photochemischer Reaktionen steht, ist durch die Abnahme der Löslichkeit des O im Benzol zu erklären.

E. Goldberg untersuchte ferner die Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte[1]. Der letztere Stoff war im Überschuß vorhanden, so daß seine Konzentration konstant blieb. Es bestätigte sich das Grotthussche Gesetz, daß nur diejenigen Lichtstrahlen wirksam sind, die absorbiert werden, und zwar die blauvioletten, violetten und die benachbarten ultravioletten. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ist wiederum sehr klein. Der Reaktionsverlauf ist so, wie er theoretisch erwartet wurde.

[1]) Zeitschr. f. Photographie, Photophys. u. Photochem. 4, 95.

Anorganische Chemie.

Von

K. A. Hofmann.

I. Biographisches.

Von den im Berichtsjahre verstorbenen Chemikern seien hier folgende namhaft gemacht:

Pierre Curie, Professor für Physik an der Sorbonne in Paris. Geboren am 15. Mai 1859 zu Paris, starb am 18. April 1906 infolge eines Unfalls daselbst. Ältere Arbeiten von ihm behandeln die Länge der Wärmewellen, Piezo-Elektrizität, Veränderung der magnetischen Eigenschaften mit der Temperatur. Seine Haupterfolge erzielte er in Gemeinschaft mit seiner Gattin beim Studium des von ihr entdeckten Radiums.

Wilhelm Meyerhoffer, Professor der physikalischen Chemie in Berlin, starb am 23. April 1906 in Meran. Er hat als Mitarbeiter van't Hoffs an dessen Untersuchungen über die ozeanischen Salzablagerungen erfolgreichsten Anteil genommen.

Rudolf Knietsch, Dr. phil., Dr. Ing. h. c., seit 2. Januar 1904 stellvertretender Direktor der badischen Anilin- und Sodafabrik, starb am 28. Mai 1906 in Ludwigshafen. Er begründete 1888 die Industrie des flüssigen Chlors und war an der Ausbildung des Kontaktverfahrens zur Darstellung von Schwefelsäure hervorragend beteiligt.

Theodor Poleck, Professor für pharmazeutische Chemie an der Universität Breslau, Geheimrat, starb am 2. Juni 1906. Geboren am 10. November 1821 zu Neiße in Schlesien, von 1853 bis 1867 Apothekenbesitzer in Neiße, dann Professor in Breslau. In dieser Stellung hat er sich vielfach Verdienste um seine Fachwissenschaft erworben.

Anastasius Christomanos, Professor der allgemeinen Chemie in Athen, starb am 15. Oktober 1906. Geboren

1841 in Wien, 1863 habilitiert in Athen. Seine zahlreichen Abhandlungen bewegen sich hauptsächlich auf dem Gebiete der analytischen und anorganischen Chemie.

Wilhelm Lossen, Professor der Chemie zu Königsberg, Geheimrat, starb am 29. Oktober 1906 in Aachen. Er entdeckte in den siebziger Jahren in Heidelberg das Hydroxylamin, kam 1877 als ordentlicher Professor nach Königsberg. Von dieser Stellung trat er vor wenigen Jahren zurück, um sich in Heidelberg niederzulassen.

II. Literatur.

Von den in diesem Jahre erschienenen Werken aus dem Gebiete der anorganischen Chemie mögen folgende erwähnt werden:

Abbe, E.: Gesammelte Abhandlungen. Jena.
Altmann, E.: Grundriß der Chemie. Leipzig.
Amaduzzi, L.: Il Selenio. Bologna.
Arnold, E.: Anleitung zur qualitativen Analyse. 7. Aufl. Hannover.
— Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Hamburg.
— Repetitorium der Chemie. 12. Aufl. Hamburg.
Baeyer, A. v.: Gesammelte Werke. Braunschweig.
Baskerville, C.: Radium and radioactives Substances. Philadelphia.
Bauer, H.: Geschichte der Chemie. 1. Teil. Leipzig.
Bermbach, W.: Die Akkumulatoren, Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung. Leipzig.
Biltz, H.: Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Leipzig.
Blas, C.: Traité de Chimie analytique. 3. Ed. Louvain.
Brode, J.: Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle.
Bunk, O.: Die Atomistik und Faradays Begriff der Materie. Marburg.
Dannel, H.: Elektrochemie. 1. Teil. Leipzig.
Dennert, C.: Das chemische Praktikum. Hamburg.
Dittrich, M.: Chemisches Praktikum für Naturwissenschaftler. Heidelberg.
Donath, B.: Die Grundlagen der Farbenphotographie. Braunschweig.
Ehrenfeld, R.: Grundriß einer Entwickelungsgeschichte der chemischen Atomistik. Heidelberg.
Erdmann, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Braunschweig.
Formánek, J.: Die qualitative Spektralanalyse. 2. Aufl. Berlin.
Gmelin-Kraut: Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. Heidelberg.
Grosse, W.: Ionen und Elektronen. Leipzig.
Gruner, P.: Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls. Bern.
Gutbier, A., und Birkenbach, L.: Praktische Anleitung zur Maßanalyse. Erlangen.
Haselbach, Die Radioelemente und die Stoffhypothese. Klagenfurt.
Hemmelmayr, J. v.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig.
Henry, W.: Cours de Chimie physique. Paris.
Herz, W.: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Stuttgart.
Hoppe, J.: Analytische Chemie. Leipzig.
Jäger, G.: Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Braunschweig
Jahn, H.: Grundriß der Elektrochemie. Wien.

Kaufmann, H.: Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Stuttgart.
Le Blanc: Lehrbuch der Elektrochemie. 4. Aufl. Leipzig.
Le Verrier, U.: Métallurgie générale. Paris.
Lorenz: Elektrolyse geschmolzener Salze. II. Teil. Halle.
Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl. Berlin.
Medicus, L.: Einleitung in die chemische Analyse. 1. Heft. 13. Aufl. Tübingen.
Meyer, J.: Einführung in die Thermodynamik. Halle.
— Phasentheorie und ihre Anwendung. Stuttgart.
Mie, J.: Die neueren Forschungen über Elektronen und Ionen. Stuttgart.
Moissan, H.: Traité de chimie minérale. Paris.
Montessus de Ballore, R. de: Le Radium. Paris.
Morgan, J. L. R.: Elements of Physical Chemistry. New York.
Nowicki, R.: Flüssige Luft. Mähr.-Ostrau.
Ostwaldt, W.: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. II. Bd. 3. Teil. Leipzig.
Parry, L.: Die analytische Bestimmung von Zinn und Antimon. Leipzig.
Pockels, J.: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig.
Prandtl, W.: Die Literatur des Vanadiums. Hamburg.
Prost, E.: Analyse chimique minérale qual. et quant. Paris.
Proumen, H.: Les Rayons X. Le Radium. Les Rayons N. Paris.
Ramsay, W.: Moderne Chemie. Halle.
Regnier, L. R.: Radioscopie. Radiographie. Radiothérapie. Paris.
Remsen, I.: Anorganische Chemie. 3. Aufl. Tübingen.
Sackur, O.: Beiträge zur Kenntnis der Metallegierungen. Breslau.
Schmidt, E.: Anleitung zur qualitativen Analyse. Halle.
Sommer, C.: Radium und Radioaktivität. München.
Städeler und Kolbe: Leitfaden für die quantitative chemische Analyse. Zürich.
Stavenhagen, A.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Theunis, A.: Chimie analytique. Louvain.
Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 4. Aufl. Wien.
Viktorin, H.: Die Meeresprodukte. Wien.
Watts, W. M.: Index of Spectra. Sydenham.
Wegscheider, R.: Über radioaktive Substanzen. Wien.
Weinland, R.: Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse. Tübingen.

III. Allgemeine Eigenschaften der Elemente.

a) Atomgewichte. Nach dem Berichte[1]) der internationalen Atomgewichtskommission sind folgende Neubestimmungen veröffentlicht worden: Baxter für Br = 79,952. Gallo für Jod = 126,89. Gutbier für Bi = 208,05 bis 208,08. Baxter, Hines und Frevert für Cd = 112,47. Murmann für Cu = 63,53. Gray für N = 14,01. Amberg und Krell für Pd = 106,7. Hinrichsen und Sahlbom für Tantal = 181,0. Urbain für Terbium = 159,22. Feit und Przibylla für Lanthan = 139,17, Praseodym = 140,62, Neodym = 144,52, Samarium = 150,47, Europium = 152,66, Gadolinium = 157,38, Ytterbium = 173,52, Yttrium = 89,40. Brauner für Praseodym = 140,97, Neodym

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 8.

= 143,89, Samarium = 150,71, Gadolinium = 153,78, Erbium = 167,14, Ytterbium = 173,08.

Seitdem sind folgende Daten veröffentlicht worden:

Theodore W. Richards[1]) und Arthur Staehler bestimmten das Atomgewicht des Kaliums zu 39,411 (Ag = 107,93; Cl = 35,473), Gregory Paul Baxter[2]) und Murray Arnold Hines das von Mangan zu 54,96 (Ag = 107,930).

Das Atomgewicht des Kobalt wurde von G. P. Baxter[3]) und F. B. Coffin zu 59,00 ermittelt (Ag = 107,93).

Durch fraktionierte Sublimation des Dioxyds läßt sich, wie James F. Norris[4]) zeigte, Tellur nicht weiter zerlegen. Die verschiedenen Fraktionen lieferten ebenso wie ein mit Thiosulfat und Salzsäure gefälltes Dioxyd stets den Wert 127,48 als Atomgewicht des Tellurs.

Das Atomgewicht des Silbers wird von Ph. A. Guye[5]) und G. Ter-Gazarian auf Grund der Beobachtung, daß Kaliumchlorat stets etwas Chlorkalium enthält: 2,7 : 10000, korrigiert zu 107,89 statt 107,93.

b) Allgemeines. Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper führten H. Landolt[6]) zu dem Schluß, daß niemals eine Zunahme, wohl aber des öfteren eine Abnahme erfolgt. Insonderheit bei der Reaktion von Silbersulfat mit Ferrosulfat ergaben sich Gewichtsabnahmen, die im Mittel 0,3 mg pro 100 g Silber betrugen und die Versuchsfehler übersteigen. Auch bei der Einwirkung von Jodsäure auf Jodwasserstoff ist stets Gewichtsverminderung zu beobachten.

Auf Grund eines umfangreichen, mit Hilfe der thermischen Analyse gewonnenen Materials äußert sich G. Tammann[7]) über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen einzugehen. Danach bilden die metallischen Elemente, soweit sie in den Gruppen des periodischen Systems aufeinander folgen, keine Verbindungen untereinander, z. B. Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Co weder mit Nickel noch mit Eisen; Ni allerdings mit Fe Ni_2Fe.

Außerdem kann man sagen, daß entweder alle Glieder einer natürlichen Gruppe mit einem beliebigen Elemente Verbindungen bilden oder daß keines hierzu sich eignet.

Diese Regeln über die Verbindungsfähigkeit der Metalle untereinander deuten auf Analogie im Bau der Elemente einer Gruppe

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3611. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1560. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 171. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1675. — [5]) Compt. rend. 143, 411. — [6]) Sitzungsber. pr. Akad. Berlin 1906, S. 266. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 113.

hin und bestätigen die von Kayser, Runge und Rydberg aus spektralanalytischen Beobachtungen in dieser Hinsicht gezogenen Schlüsse.

Daß die kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen von der chemischen Natur der letzteren abhängt, wiesen V. Kohlschütter[1]) und Rud. Müller nach. In Luft und Stickstoff nimmt die Verstäubung zu nach der Reihenfolge Al, Fe, Cu, Pt, Ag, Cd, Au. Namentlich in Argon verstäuben Metalle sehr stark, selbst das Aluminium, das in anderen Gasen nicht angegriffen wird.

Die Ursache der Zerstäubung ist das Auftreffen positiv geladener Gasionen auf das Metall, nicht das Ausströmen der Kathodenstrahlen. Die Erscheinung kann nämlich auch durch Kanalstrahlen allein hervorgebracht werden, ohne daß das Metall selbst negativ geladen ist.

IV. Fortschritte in der Chemie der Elemente.

K. G. Falk[2]) bestimmte die Explosionstemperatur von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen. Am leichtesten explodiert ein Gemisch der Zusammensetzung $O_2 + H_2$, eine Bestätigung der Annahme, daß H_2O_2 das erste Produkt sei.

Eingehende Untersuchungen von A. Dufour[3]) zeigen, daß Wasserstoff tatsächlich zwei Spektra hat, von denen das eine wohl den bei hoher Temperatur entstehenden Einzelatomen zukommt.

A. J. Nabokich und F. A. Lebedeff[4]) fanden, daß Bakterien Wasserstoff zu oxydieren vermögen.

S. Fokin[5]) hat die Ansicht, daß die erhöhten Reduktionswirkungen des von Metallen okkludierten Wasserstoffs einer Art von physikalischer Kompression zuzuschreiben sind, durch Versuche gestützt. Es ergab sich, daß komprimierter Wasserstoff (bis 35 Atm.) ungesättigte Kohlenstoffverbindungen schneller, vollständiger und bei niedrigerer Temperatur reduzieren kann als solcher von Atmosphärendruck.

Edelgase: Das Xenon ist nach Rudolf Schmidt[6]) wahrscheinlich kein elementares Gas, sondern ein Gemisch mit einem anderen bisher unbekanntem Gase von hohem Atomgewicht.

„Malacone", ein Zirkonsilikat mit 0,33 Proz. Ur_3O_8, gibt nach E. S. Kitchin[7]) und W. G. Winterson beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat ein Gemisch von Helium und überwiegend Argon ab.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 365 u. 869. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1527. — [3]) Ann. Chim. Phys. [8] 9, 361. — [4]) Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [2] 17, 350. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 855. — [6]) Ber. d. deutsch. phys. Ges. 4, 277. — [7]) Proc. Chem. Soc. 22, 251.

Halogene: P. Jannasch[1]) hat eine neue Trennung von Brom und Jod mit H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung ausgearbeitet.

Fluorionen befördern nach M. G. Levi[2]) und F. Ageno katalytisch die elektrolytische Oxydation von Chromsalzen und Sulfiten zu CrO_3 bzw. Dithionat.

Sauerstoffgruppe: Zum Nachweis von gasförmigem oder gelöstem Sauerstoff empfiehlt A. C. Christomanos[3]) eine Mischung aus PBr_3, Kupfernitrat und Äther. Die allmählich farblos gewordene Flüssigkeit färbt sich auf Zutritt von Sauerstoff sofort intensiv grün und wird nach einigen Minuten wieder farblos.

Für verflüssigten Sauerstoff bestimmte L. Grunmach[4]) den Siedepunkt (762,2 mm) = — 182,65°, die Oberflächenspannung α = 13,074 dyn/cm, das Molekulargewicht = 41,5 (Assoziation!). Flüssiger Stickstoff siedet bei — 195,9°, α = 8,514, Molekulargewicht = 37,30.

Die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd untersuchten F. Fischer[5]) und H. Marx. Außer durch thermische Spaltung von Sauerstoffmolekülen innerhalb flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs bildet sich Ozon bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff und beim Aufblasen von Luft oder Sauerstoff auf normal glühende Nernststifte. Als Reagens für Ozon wurde Tetramethyldi-p-diaminodiphenylmethan verwendet, das auf Papier in feuchtem Zustande mit Ozon Violettfärbung, mit Stickoxyd nur strohgelbe Farbe annimmt.

Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden und über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft und über den Einfluß der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft siehe E. Warburg[6]) und G. Leithäuser.

In der quantitativen Analyse verwenden P. Jannasch und W. Gottschalk[7]) ozonhaltigen Sauerstoff zur Fällung von Mangan aus ammoniakalischer Lösung als Dioxydhydrat, wobei Ni, Zn, Cd, Cu ev. nach Wiederholung des Verfahrens in die Filtrate übergehen.

Einen Apparat zur Darstellung hochprozentigen Ozons (bis zu 10 Proz.) hat C. Harries[8]) angegeben.

Nach R. Luther[9]), Inglis und Stuer verhält sich Ozon in schwefelsaurer Lösung an Platinelektroden elektromotorisch einwertig.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3655. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 549. — [3]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1140. — [4]) Ibid., S. 1035. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 940, 2555 u. 2557. — [6]) Ann. d. Phys. [4] 20, 734, 743 u. 751. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 73, 497. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3667. — [9]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 832; Zeitschr. f. physikal. Chem. 43, 203.

Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen für reines Ozon fand F. Richarz[1]) = 1,29.

Mit Hilfe der Büschelentladungen nach Tesla konnte A. Findlay[2]) aus Luft und Wasserstoff etwas Hydroperoxyd erhalten. Ebenso entstand aus Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure, aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff Schwefeltrioxyd, aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak neben sehr geringen Mengen Hydrazin.

Über das Absorptionsspektrum von flüssigem und gasförmigem Ozon berichteten E. Ladenburg[3]) und E. Lehmann.

Beim Abkühlen von geschmolzenem Schwefel tritt nach Fr. Hoffmann[4]) und R. Rothe ein ausgezeichneter Punkt auf, indem bei 160° die flüssige Masse sich in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile sondert. Bei dieser Temperatur zeigt sich auch äußerlich der bekannte Übergang des Schwefels aus dem zähflüssigen (oberhalb 160°) in den dünnflüssigen (unterhalb 160°) Zustand.

H. Zinkendraht[5]) bestimmte die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen und schließt aus den Unregelmäßigkeiten der Kurven auf die Existenz mehrerer noch nicht isolierter allotroper Modifikationen dieses Elementes.

Über die Bestimmung des Schwefels in den Pyriten von E. Hintz und H. Weber siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 31—44.

Schwefelbestimmung im Pyrit von F. Raschig siehe Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 331—334.

Der aus wässeriger Lösung von schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefel ist nach W. Spring[6]) ein Hydrat $S_8 . H_2O$, das sich in Wasser kolloidal auflöst und an Schwefelkohlenstoff 52 Proz. Schwefel abgibt. Bei langem Verweilen über Schwefelsäure entweichen 2,4 Proz. Wasser, das in Berührung mit Wasser wieder aufgenommen wird.

Der Isomorphismus von Selen und Tellur wurde von G. Pellini[7]) und G. Vio auf Grund des Schmelzdiagrammes sichergestellt. In kontinuierlicher Reihe entstehen Mischkristalle, die wie die beiden Elemente dem hexagonal-rhomboëdrischen System angehören.

Auch existieren Mischkristalle von $RbHTeO_4$ und $RbHSeO_4$ mit 42—53 Proz. Selenat, und deutlicher Isomorphismus besteht zwischen den Bromiden $(C_6H_5)_2TeBr_2$ und $(C_6H_5)_2SeBr_2$.

Die bekannte Eigenschaft des kristallinen Selens (*A*-Form), unter Belichtung den Leitfähigkeitswiderstand zu vermindern, beruht

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **19**, 639. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 129. — [3]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. **4**, 125; Ann. d. Phys. [4] **21**, 305. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 113. — [5]) Ann. d. Phys. [4] **21**, 141. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 253. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 46.

nach R. Marc[1]) auf der Umwandlung in eine zweite, stabilere, gleichfalls kristalline *B*-Form.

A geht, praktisch bei allen Temperaturen, mit meßbarer Geschwindigkeit oberhalb 170° in *B* über, wobei Wärme entwickelt wird. *B* leitet den Strom etwa zehnmal so gut als *A*, ist fast so dehnbar wie ein Metall und blaugrau von Farbe. *A* ist spröde, allerdings weniger als das glasig amorphe Selen, dunkel metallisch-grau, in dünnen Schichten rot. In Schwefelkohlenstoff sind beide Formen praktisch unlöslich. Im Intervall von 207—160° stehen beide Formen miteinander im Gleichgewicht, ähnlich wie Smith[2]) und Holmes bei Schwefel ein Temperaturgebiet von 120—448° gefunden haben, in dem zwei Formen $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ im Gleichgewicht stehen.

Das Gleichgewicht ist mit der Temperatur verschiebbar, stellt sich aber nur bei höheren Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit ein. Durch Zusatz von wenig Silber kann das Gleichgewicht $A \rightleftarrows B$ in wenigen Tagen bei Zimmertemperatur erreicht werden. Die Form *A* besitzt keine nennenswerte Leitfähigkeit, außer wenn sie mit Selendioxyd (etwa 1 Proz.) vermengt wird. Der im Lichte begünstigte Übergang von *A* nach *B* ist eine der Ursachen für die Änderung der Leitfähigkeit.

Das spezifische Gewicht des in Wasser gelösten kolloidalen Selens bestimmte P. Cholodny[3]) D_4^0 zu 4,26, also gleich der des amorphen glasartigen, und folgert daraus die Identität beider Formen. Für das rote monokline Selen wurde $D_4^0 = 4,44$, für das schwarze kristalline Selen $D_4^0 = 4,78$ gefunden.

Paul v. Schrott[4]) untersuchte die verschiedenen Selenmodifikationen auf ihr elektrisches Verhalten unter dem Einfluß von Licht und Wärme. Das kristallinische graue Selen (*A*) leitet den Strom nicht und besitzt keine Lichtempfindlichkeit. Durch Erwärmen entsteht daraus die metallische Form *B*, die eine von der Belichtung abhängige Leitfähigkeit besitzt. In der Nähe des Schmelzpunktes hört die Lichtempfindlichkeit auf.

Das durch Reduktion von seleniger Säure mittels Glucose entstehende amorphe, ziegelrote Selen löst sich nach Oechsner de Coninck[5]) allmählich in konzentriertem H_2SO_4 zu Selensulfoxyd, $SeSO_3$. Aus dieser Verbindung scheidet sich mit der Zeit eine andere braune, amorphe Modifikation ab, die sich im Sonnenlicht nur langsam in schwarzes amorphes Selen umwandelt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 697; Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 446. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 257. — [3]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1472. — [4]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-phys. Kl., 115, Abt. IIa, S. 1. — [5]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1906, S. 504, und Compt. rend. 143, 682.

Kolloidale Lösungen von Selen erhält man durch Reduktion von sehr verdünnter seleniger Säure mittels schwefliger Säure [1]) oder Hydrazinhydrat [2]). Nach E. Müller [3]) und R. Nowakowski kann man sowohl Selen als auch Schwefel durch kathodische Verstäubung in Hydrosole überführen. Zu diesem Zwecke überzieht man ein Platinblech zu etwa zwei Drittel mit geschmolzenem Selen oder Schwefel und stellt diese Kombination als Kathode einem positiv geladenen Platindraht gegenüber. Schon bei 20 Volt Spannung kann man feurig gelbrote Selenlösungen erhalten, die in reiner Form sehr lange haltbar sind, durch Elektrolyte aber schnell gefällt werden. Schwefel erfordert eine Spannung von 220 Volt, um binnen einer Stunde als milchigweißes, nach Schwefelwasserstoff riechendes Kolloid in Lösung zu gehen.

Stickstoffgruppe. Gleich dem Arsen kann, wie A. Stock [4]), W. Siebert und Guttmann fanden, auch das Antimon in drei allotropen Formen auftreten. Verdampft man die gewöhnliche metallisch graue Modifikation (*F* 632° *D* 6,7) bei etwa 300° und kühlt die Dämpfe an einer durch flüssige Luft erkälteten Glasfläche ab, so bildet sich ein Spiegel von schwarzem Antimon. Dieses erscheint immer amorph, hat die Dichte 5,3, ist leichter flüchtig und reaktionsfähiger als das graue Metall. Demgemäß geht die labile schwarze Form beim Erwärmen unter Energieentwickelung in die graue über. Gelbes Antimon entsteht aus flüssigem Antimonwasserstoff bei — 90° durch Oxydation mit schwach ozonisiertem Sauerstoff oder noch besser aus Antimonwasserstoff und Chlor in flüssigem Äthan bei — 100°. Dieses gelbe Antimon ist labiler als die gleichgefärbte Arsenform und färbt sich oberhalb — 90° auch im Dunkeln schwarz. Möglicherweise ist das explosive Antimon, nach Cohens [5]) Vorschrift bereitet, mit dem schwarzen Antimon identisch.

Kohlenstoffgruppe. Betrachtungen über das Problem der künstlichen Diamanten stellte Adolf König [6]) an. Von den danach bestehenden drei Möglichkeiten: 1. Kristallisation aus dem Schmelzfluß, 2. Kondensation der Dämpfe, 3. Ausscheidung aus Lösungen, war die letztere bisher erfolgreich (vgl. Moissan). Die Zersetzung von Kohlenoxyd bei Temperaturen über 1000° an einem glasierten Porzellanrohr lieferte nur schwarze Kohle, auch wenn ein reiner Diamantkristall als Ansatzpunkt geboten wurde.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Calciumcarbid bei elektrischer Heizung mit Strömen von 600 Amp. und 110 Volt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 390. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 106. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3779 (1905); Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 931 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 898 und **38**, 3837 (1905). — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 787 (1905). — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 441.

beträgt nach H. M. Kahn[1]) bis zu 5 Proz., wenn die Erhitzungsdauer nur sechs Minuten beträgt. Bei längerer Dauer wird Calciumcarbid zersetzt.

Die Destillation des Titans ist H. Moissan[2]) gelungen. Bei 1000 Amp. und 55 Volt destillierten von 300 g Titan etwa 110 g ab. Die hierbei entwickelte Maximaltemperatur beträgt annähernd 3500°.

Aluminiumgruppe. Über das Bandenspektrum des Bors berichtet G. Kühne[3]).

Berylliumgruppe. S. Tanatar[4]) bestimmte die spezifische Wärme des Berylliumoxyds zu 0,2898 und schließt daraus, daß das Atomgewicht des Berylliums zu verdoppeln sei. Nimmt man nämlich an, es sei vierwertig (BeO_2), so ergibt sich für die Atomwärme der Wert 6,546.

Die Amalgame des Strontiums beschrieben A. Guntz und G. Roederer[5]). Durch Wegdestillieren des Quecksilbers im Wasserstoffstrom und wiederholtes Umschmelzen des Hydrürs im Vakuum gewinnt man reines Strontium von der Härte des Bleies. In fein gepulverter Form fängt das Strontium an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur Feuer und verbrennt zu Oxyd und Nitrid. Mit Salpetersäure oder Schwefelsäure erfolgt nur in Gegenwart von Wasser energische Reaktion.

Reines Strontium, nach Guntz[6]) und Roederer durch Zersetzung des Hydrürs im Vakuum bei 1000° gewonnen, ist kristallinisch, silberweiß, läuft an der Luft schnell an, schmilzt gegen 800° und verdampft bei Weißglut. Wasser und absoluter Alkohol wirken unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyd bzw. Alkoholat. Die Wärmetönung der Reaktion: Sr fest $+ nHCl$ verdünnt $= SrCl_2$ gelöst $+ H_2$ beträgt 128,0 Kal.; $Sr + O$ Gas $= SrO$ liefert 141,2 Kal. Mithin steht das Strontium nach seiner Oxydationswärme zwischen Calcium (B-Wärme des Oxyds 151,9 Kal.) und Baryum (B-Wärme des Oxyd 133,4 Kal.).

Nach G. F. Jaubert[7]) wird zur technischen Darstellung des Calciumhydrürs geschmolzenes Chlorcalcium elektrolysiert, wobei 100 kg Ca 150 Kilowatt (binnen 24 Stunden) erfordern. Durch Überleiten von Wasserstoff bei hohen Temperaturen entsteht das Hydrür, CaH_2, als hellgraue poröse Masse, die etwa 10 Proz. Beimengungen an Nitrid und Oxyd enthält. In Berührung mit Wasser liefert 1 kg dieses Produktes (Hydrolith) ungefähr 1 cbm Wasserstoff, was für die Füllung von Luftballons an entlegenen Orten praktische Bedeutung haben kann. Siehe auch F. Krull[8]).

---

[1]) Compt. rend. **143**, 49. — [2]) Ibid. **142**, 673. — [3]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie **4**, 173. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 850. — [5]) Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 494 u. 503. — [6]) Compt. rend. **142**, 400. — [7]) Ibid. **142**, 788. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1233.

Vorlesungsversuche mit elektrolytisch dargestelltem Calcium beschrieb O. Ohmann[1]).

Kupfergruppe. Die Einatomigkeit des Silberdampfes konnte H. v. Wartenberg[2]) beweisen, indem er eine kleine Quantität, etwa 0,4 mg, Silber in einer mit Zirkon- und Yttriumoxyd gefütterten Iridiumbirne verdampfte und die Volumzunahme maß. Die Werte für das Molekulargewicht 107 bis 111 ändern sich in den ungünstigsten Fällen bis 145.

Der Schmelzpunkt des Goldes liegt nach A. Jaquerod[3]) und F. L. Perrot bei 1067,4°.

Die Größe der am stärksten färbenden Teilchen kolloidaler Goldlösungen beträgt nach R. Zsigmondy[4]) 10 bis 100 $\mu\mu$; Teilchen unter 1 $\mu\mu$ erscheinen optisch homogen in der Flüssigkeit.

Zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen verwenden L. Vanino[5]) und F. Hartl Lösungen von Terpentinöl in Wasser, 5 ccm auf 500 Wasser. Bei Gegenwart von wenig Goldchlorid (entsprechend 0,0181 gr Au) entsteht eine blaue Lösung. Bei 3 Liter Wasser erhält man rote Flüssigkeiten.

Tiefblaue kolloidale Kupferoxydlösungen gewannen C. Paal[6]) und W. Lenze durch Lösen der aus lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Natron mit Kupfervitriol gefällten Niederschläge in verdünnter Natronlauge und Dialysieren. Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat entstehen blaue oder rote Kupferkolloide, von denen letztere Analogie zu den Kupferrubingläsern bieten.

Mit dem Wannerschen Pyrometer bestimmten W. Nernst[7]) und H. v. Wartenberg die folgenden Schmelzpunkte: Gold = 1064°, Pt = 1745°, Pd = 1541°.

Platinmetalle. Eine erhebliche Einwirkung von Schwefelsäure auf Platin bei 400° konnte L. Quennessen[8]) konstatieren.

Die Platinmetalle konnte Moissan[9]) durch Ströme von 500 Amp. bei 110 Volt in seinem elektrischen Ofen alle verflüchtigen. 150 g Metall schmelzen nach ein bis zwei Minuten und sieden nach vier Minuten gleichmäßig fort. Binnen je fünf Minuten destillierten ab: 29 g Os, 10 g Ru, 12 g Pt, 9,6 g Pd, 9 g Ir, 10,2 g Rh. Alle lösen in geschmolzenem Zustande Kohlenstoff auf und scheiden ihn beim Erstarren als Graphit wieder ab.

Von den Metallen der sechsten und siebenten Gruppe destilliert bei 500 Amp. und 110 Volt am leichtesten das Mangan fort: von 150 g Mn in fünf Minuten 80 g. Mit der Reihe nach abnehmender

---

[1]) Zeitschr. f. phys.-chem. Unterricht 19, 83. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 381. — [3]) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 20, 506 (1905). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 631. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1696. — [6]) Ibid., S. 1550. — [7]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 48. — [8]) Compt. rend. 142, 1341. — [9]) Ibid., S. 189 u. 425.

Flüchtigkeit folgen: Nickel, von 150 g in fünf Minuten 56 g; Chrom, von 150 g in fünf Minuten 38 g; Eisen, Uran, Molybdän, Wolfram. Dieses Element liefert bei 800 Amp. und 110 Volt binnen 20 Minuten etwa 25 g. — In allen diesen Fällen besaß der durch Kondensation der Metalldämpfe erzeugte kristalline Niederschlag dieselben Eigenschaften wie die fein pulverisierten Metalle.

Nickel, Kobalt, Eisen. Notizen über dreiwertiges Kobalt und Nickel vgl. St. R. Benedict[1]).

Als empfindliches Reagens auf Nickelsalze empfehlen H. Grossmann[2]) und B. Schück das Dicyandiamidin, $HN:C(NH_2).NH.CO.NH_2$, das die Fällung von gelben Nädelchen $Ni(N_4H_5C_2O)_2 + 2H_2O$ bewirkt.

Die Passivität von Kobalt, Nickel und Eisen bei anodischer Polarisation in alkalischer Lösung beruht nach E. Müller[3]) und F. Spitzer auf der Bildung einer Oxydschicht.

C. Fredenhagen[4]) verteidigt seine Theorie, daß die Passivität der Metalle auf einer schützenden Gashülle beruhe, gegen die Angriffe von W. J. Müller.

Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens siehe F. Haber[5]) und F. Goldschmidt.

Chrom, Molybdän. Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren untersuchte Th. Döring[6]). Danach tritt in 2,5 n-Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure gleich nach Beginn des Lösungsprozesses Chromisalz auf, dessen Menge in HCl stets größer ist als die des Chlorürs, während bei HBr und HJ die Konzentration an Halogenür größer sein kann als an Halogenid.

Reines Molybdän wird nach H. Biltz[7]) und R. Gärtner durch Reduktion von Molybdändioxyd (an Stelle des flüchtigen Trioxyds) mit Aluminium in einer Ausbeute von 93 Proz. erhalten.

Seltene Erden. Zur Gewinnung von reinem Cer empfiehlt M. Esposito[8]), die Nitrate mit dem $2^1/_2$ fachen Gewicht Natriumnitrat zu schmelzen und dann mit salpetersäurehaltigem Wasser zu waschen, wobei gelbes Ceroxyd unlöslich zurückbleibt.

Untersuchungen über die kathodische Phosphoreszenz des mit Kalk verdünnten Europiums mit und ohne gleichzeitige Anwesenheit von Gadolinium hat G. Urbain[9]) ausgeführt.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 171. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3356. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 321. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 797. — [5]) Ibid., S. 49. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 73, 393. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3370. — [8]) Proc. Chem. Soc. 22, 20. — [9]) Compt. rend. 142, 205, 1518.

Die Bogenspektren von Neodym und Praseodym siehe M. Bertram[1]).

Farbige Abbildung der Spektra der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs siehe H. Erdmann[2]) und O. Hauser.

Die Abscheidung des Dysprosiums vom Terbium gelang G. Urbain[3]) durch Kristallisation der Äthylsulfate. Das Oxyd des Dysprosiums ist weiß, wird durch Glühen in Sauerstoff nicht höher oxydiert, bildet aber gelbgrüne Salze. Die Hauptabsorptionsmaxima liegen bei 386,5, 379,5, 365, 351, 338, 322,5. Atomgewicht = 162,49.

Zusammenfassende Übersicht über die seltenen Erden siehe G. Urbain[4]).

Reines Europiumoxyd ist nach G. Urbain[5]) fast weiß, erscheint aber nach dem Erhitzen auf 1600° wohl infolge von Polymerisation rosa. Die Salze sind schwach rosa, in Lösungen ungefärbt.

Das Ultraviolettspektrum des Ytterbiums siehe W. Crookes[6]).

Zur Bestimmung der Atomgewichte von seltenen Erdelementen empfehlen W. Feit[7]) und K. Przibylla, eine gewogene Menge Oxyd in $^1/_2$ n-Schwefelsäure zu lösen und den Überschuß der Säure durch $^1/_{10}$ n-Natronlauge in Gegenwart von Methylorange zurückzunehmen.

Folgende Atomgewichte wurden so gefunden:

La = 139,09; Pr = 140,54; Nd = 144,52; Sm = 150,47;
Eu = 152,57; Gd = 157,38; Yb = 173,52; Y = 89,36 und 89,34.

Zur Trennung der Yttererden empfiehlt Auer v. Welsbach[8]) die fraktionierte Lösung der Oxalate in warmer, gesättigter Ammonoxalatlösung.

Zahlreiche Salze organischer Säuren mit seltenen Erden beschreibt O. Holmberg[9]). Durch Fraktionieren der m-Nitrobenzolsulfonate gelang die Isolierung von reinem Neodym mit dem Atomgewicht 144,08. Auch Samarium läßt sich auf solche Weise fast frei von Gadolinium und Cer erhalten.

Die Absorptionsspektra der seltenen Erden untersuchte A. Langlet[10]) zur Prüfung der Ostwaldschen Hypothese, daß in sehr verdünnten Lösungen die Absorptionen nur von den Ionen herrühren. In der Tat zeigen die wässerigen Lösungen verschiedener Salze einer Erde bei genügender Dissoziation identische Spektra. Je mehr der nicht dissoziierte Anteil zunimmt, um so mehr ändern sich die Absorptionsmaxima und die Lösungen mit kom-

[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 4, 16. — [2]) Naturw. Rundschau 21, 417. — [3]) Compt. rend. 142, 785. — [4]) Journ. Chim. Phys. 4, 31. — [5]) Ibid., S. 232. — [6]) Proc. Roy. Soc. London 78, A, 154. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 249. — [8]) Monatshefte 27, 935. — [9]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1596. — [10]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 624.

plexen Ionen, wie ammoniakalische Tartrat- oder alkalische Carbonatlösungen, zeigen ganz absonderliche Erscheinungen.

Alkalimetalle. R. W. Wood[1]) untersuchte Absorptionsvermögen, Kathodenstrahlenlumineszenz und selektive magnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumdampfes, in der Absicht, den Molekularmechanismus der Strahlung an diesem besonders günstigen Falle aufzuklären.

An nicht leuchtenden, mit Metallsalzen gefärbten Flammen bestimmten F. Kurlbaum[2]) und Günther Schulze die den Emissionslinien entsprechenden Temperaturen. Sie fanden: Spiritusflamme Na zu 1409°, Tl zu 1476°; Bunsenflamme Na zu 1660°, Rb zu 1812°; Wasserstoffflamme Li zu 1844°, K blaue Linie zu 1954°.

Die spezifische Wärme von Kalium, Natrium und die latente Schmelzwärme bestimmte A. Bernini[3]). Danach ist für Kalium von 0 bis 22° spez. W. = 0,1876, von 22 bis 57° = 0,1922, von 78 bis 100° = 0,2170, von 100 bis 157° = 0,2245; für Natrium von 0 bis 20° spez. W. = 0,2970, von 20 bis 57° = 0,3071, von 57 bis 78° = 0,3191, von 100 bis 157° = 0,333.

Die latente Schmelzwärme für K = 13,61, für Na = 17,75 Kal.

Die Reaktion $M'OH + M' = M'_2O + H$ ist, wie de Forcrand[4]) gefunden hat, für Na, K, Rb und Cs endotherm, dagegen bei Li, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{Sr}{2}$, $\frac{Ba}{2}$, $\frac{Mg}{2}$, $\frac{Zn}{2}$ exotherm.

Durch Verstäubung von Metallen mittels Bogenstrom unter organischen Flüssigkeiten bei tiefer Temperatur stellte The Svedberg[5]) die Kolloide der Alkalimetalle dar. Die Farben der Äthersole sind:

	kleinere Teilchen	größere Teilchen	Dampf
Li	braun	braun	—
Na	purpurviolett	blau	purpur
K	blau	blaugrün	blaugrün
Rb	grünlichblau	grünlich	grünlichblau
Cs	blaugrün	grünlichblau	—

Auch Erdalkalimetalle, sowie Kohlenstoff, Silicium, Selen, Tellur, Schwefel, Phosphor, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und selbst Mineralien konnten in Scheinlösungen übergeführt werden.

Die sogenannten Metallammoniumverbindungen sind nach O. Ruff[6]) und E. Geisel einfach Lösungen von Metall im Ammoniak, wobei die Alkalimetalle nicht einatomig, sondern als Moleküle Na_2 bzw. K_2 auftreten. Bei 0° löst sich ein Grammatom

[1]) Phil. Mag. [6] 12, 499. — [2]) Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 4, 239. — [3]) Physikal. Zeitschr. 7, 168. — [4]) Ann. Chim. Phys. [8] 9, 234. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1705. — [6]) Ibid., S. 828.

Kalium in 4,74, ein Grammatom Natrium in 5,87, ein Grammatom Lithium in 3,93 Mol Ammoniak. Die Lösungen dieser Metalle in Ammoniak zersetzen sich allmählich unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Metallamid nach der Gleichung $Me + NH_3 = MeNH_2 + H$. Die Alkalihydride wirken auf flüssiges Ammoniak im Sinne der Gleichung:

$$MeH + NH_3 = MeNH_2 + H_2.$$

Radioaktive Stoffe. Die Verteilung des Radiums in der Erdkruste untersuchte R. J. Strutt[1]). Im Durchschnitt betrug der Radiumgehalt von sedimentären und vulkanischen Gesteinen gegen $5 \cdot 10^{-12}$ pro Gramm Substanz. Große Kristalle von Quarz und Rutil waren radiumfrei.

Das relative Verhältnis in Mineralien von Radium zu Uran ist nach E. Rutherford und B. B. Boltwood[2]) $= 3{,}8 \cdot 10^{-7}$. Eine Tonne Pechblende enthält demnach 0,2 g Radium, was 0,35 g Radiumbromid entspricht.

Die weite Verbreitung von Radium im Boden und von Radiumemanation in der Luft verursacht mittels durchdringender γ-Strahlen die in geschlossenen Gefäßen von Pb, Cu, Zn, Fe, Al auftretende Ionisation. Dieser von A. S. Eve[3]) gelieferte Nachweis schließt also die Annahme von Selbstaktivität der genannten Metalle aus.

Die Radioaktivität der Uranylsalze ist hinsichtlich der α- und β-Strahlung stets die gleiche; aber wie Marckwald[4]) nachwies, senden die stark fluoreszierenden Doppelsalze des Urans auch Phosphoreszenzlicht aus und können deshalb, durch Glas hindurch, auf die photographische Platte auffallend kräftige Wirkungen äußern.

Die vom Radium ausgesandten α-Strahlen sind nach J. J. Thomson[5]) Kanalstrahlen von sehr großer Geschwindigkeit.

Bringt man über das Glimmerfenster einer mit Radiumsalz beschickten Bleikapsel Metallplatten, so geht von diesen, wie K. Siegl[6]) nachweist, eine Sekundärstrahlung aus, die Baryumplatincyanür zum Leuchten erregt.

Die Wärmeentwickelung von Radiumbromid im Eiskalorimeter nimmt nach J. Precht[7]) um etwa 10 Proz. zu, wenn man das Salz mit einem 2 mm dicken Bleimantel umgibt, da dieser die abgeschleuderten β-Strahlen ziemlich vollständig zurückhält.

Die Wirkung der Radiumstrahlen auf Chlorknallgas haben Bergen-Davis[8]) und Edwardts einerseits, W. P. Jorissen[9]) und W. E. Ringer andererseits festgestellt. Namentlich die α-Strahlen

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London 78, A, 150. — [2]) Amer. Journ. Science, Silliman [4] 22, 1. — [3]) Phil. Mag. [6] 12, 189. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 200. — [5]) Proc. Cambridge Phil. Soc. 13, 212. — [6]) Physikal. Zeitschr. 7, 106 (1906). — [7]) Ann. d. Phys. [4] 21, 595. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. I, p. 24 — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2093.

sind wirksam, aber auch die β-Strahlen bringen in 33 Stunden merkliche Mengen Chlorknallgas zur Vereinigung.

Auf feuchtes oder trockenes Knallgas wirken nach W. P. Jorissen[1]) und W. E. Ringer die Radiumstrahlen nicht.

Das Leitvermögen von reinem Wasser wird durch Becquerelstrahlen nicht geändert: Friedrich Kohlrausch[2]).

Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Radiumbromid siehe F. Kohlrausch[3]) und F. Henning.

Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium berichtet ausführlich A. Miethe[4]).

Die Fluoreszenzwirkungen von Radiumpräparaten werden den β- und γ-Strahlen zugeschrieben; doch sind auch die α-Strahlen (aus Radiotellur) nach H. Greinacher[5]) geeignet, nicht nur die umgebende Luft, sondern auch feste Körper, wie Glas oder Glimmer, zu sichtbarer Fluoreszenz zu erregen.

Die Wirkung hoher Temperaturen auf Radiumemanation äußert sich nach W. Makower[6]) in einer Verminderung der Aktivität.

Über den Zerfall von Radium-A, -B und -C und die dabei auftretenden Strahlen berichtet Heinrich Willy Schmidt[7]).

Die Masse der α-Teilchen aus Radium-A, -C, -F und Aktinium entspricht nach E. Rutherford[8]) gleicherweise dem Verhältnis $\frac{e}{m} = 5{,}07 \,.\, 10^3$ elektromagnetischen Einheiten. Die anfängliche Geschwindigkeit beträgt übereinstimmend $2{,}06 \,.\, 10^6$ cm/sec. Wahrscheinlich sind die α-Teilchen, unabhängig von ihrer Herkunft, immer nur Heliumatome mit zwei positiven Einheiten. Für die Lebensdauer des Radiums ergibt sich die Halbperiode zu 2600 Jahren; die von 1 g Radium pro Jahr entwickelte Heliummenge zu 0,11 ccm. Das Alter des Fergusonit läßt sich nach der darin vorhandenen Heliummenge zu 400 Millionen Jahren annehmen.

Die Umwandlungszeiten von Radium-A, -B und -C betragen nach H. L. Bronson[9]) 3, 26 und 19 Minuten (Halbwerte). Wie schon Schmidt[10]) gefunden hatte, sendet Radium-B langsame, leicht absorbierbare β-Strahlen aus.

Das elektrochemisch edlere Radium-C läßt sich nach F. v. Lerch[11]) durch Kupfer oder Nickel, sowie durch Elektrolyse bei geringer Stromdichte an einer Platinkathode vom Radium-B trennen. Fällt man eine aus dem salzsauren Auszuge eines mit Radiumchlorid induzierten Platinbleches bereitete Mischung mit Baryumchlorid durch Zusatz von Schwefelsäure, so wird Radium-B vom Baryum-

[1]) Chem. Weekblad 3, 499. — [2]) Ann. d. Phys. [4] 20, 87. — [3]) Ibid., S. 96. — [4]) Ibid. [4] 19, 633. — [5]) Physikal. Zeitschr. 7, 225. — [6]) Proc. Roy. Soc. London 77, A, 241. — [7]) Ann. d. Phys. [4] 21, 609. — [8]) Phil. Mag. [6] 12, 348. — [9]) Ibid., S. 73. — [10]) Physikal. Zeitschr. 7, 897. — [11]) Ann. d. Phys. [4] 20, 345.

sulfat mitgerissen, während Radium-C in das Filtrat geht. Für Radium-B ist die Halbierungszeit = 26,7 Minuten, für Radium-C = 19,5 Minuten gefunden worden.

Nach Messungen von B. Boltwood[1]) sendet das mit seinen Zersetzungsprodukten im Gleichgewicht stehende Radiumbromid das 5,64 fache an α-Strahlen aus, wie das durch Abdampfen von aller Emanation befreite.

Das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid hat F. Giesel[2]) photographisch festgelegt. Nach 40 Minuten langer Exposition ließen sich 13 He-Linien identifizieren.

Die Erzeugung von Helium aus Radium hat auch W. Crookes[3]) bestätigt. Er schmolz an die Elektroden einer Vakuumröhre Radiumbromid fest und beobachtete beim Beginn der Entladungen Kohlensäure. Nachdem diese völlig entfernt worden war, trat eine deutliche Linie $\lambda = 569$ auf, die nach drei Monaten verschwand, während die gelbe und die grüne Heliumlinie auftauchten.

Das Abklingen der anfänglich sehr intensiven Polonium-β-Strahlen hat F. Giesel[4]) messend verfolgt und die Halbierungskonstante zu 6,14 Tagen bestimmt. Die mittlere Lebensdauer eines die β-Poloniumstrahlen liefernden Atoms beträgt demnach 8,8 Tage, und der β-aktive Bestandteil des Poloniums dürfte mit dem von Rutherford angenommenen Zerfallsprodukte des Radiums, nämlich mit Radium-E, identisch sein.

Die von Polonium für 1 qcm und Sekunde ausgesendete Menge α-Teilchen berechnet P. Ewers[5]) zu $5,1 \times 10^7$; für die β-Strahlen ergibt sich das Verhältnis Ladung : Masse, $\frac{e}{m} = 1,48 \times 10^7$, also überein mit dem an negativen Elektronen anderer Herkunft ermittelten Werte.

Die von einem nach Hofmann in Radiobleilösung aktivierten Silberblech oder von Radiotellur ausgehenden α-Strahlen sind nach O. Wigger[6]) verschieden von den Radium-α-Strahlen und besitzen wahrscheinlich eine viel größere Masse. Die Radium-γ-Strahlen sind offenbar Röntgenstrahlen.

Beim Durchdringen[7]) von Materie werden die α-Strahlen verlangsamt.

Die schon von Crookes erreichte teilweise Abtrennung des stark aktiven Uranium-X von seiner Stammsubstanz, dem Uran, gelang R. B. Moore[8]) und H. Schlundt sehr vollständig durch

---

[1]) Amer. Journ. Science [4] 21, 409. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2244. — [3]) Chem. News 94, 144. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 782 u. 1014. — [5]) Physikal. Zeitschr. 7, 148. — [6]) Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektronik 2, 391. — [7]) H. Becquerel, Compt. rend. 142, 365. — [8]) Phil. Mag. [6] 12, 393.

Behandeln von Urannitrat mit Aceton in Gegenwart von frisch gefälltem Eisenhydroxyd. Alles Uran-X fällt nieder. Seine zu 50 Proz. aus α- und zu 50 Proz. aus β-Strahlung bestehende Aktivität sinkt binnen 22 Tagen auf die Hälfte.

Den die Aktivität der Thorsalze verursachenden Bestandteil, das Radiothorium, konzentrierten G. A. Blanc[1]) und O. Angelucci durch Niederreißen mittels Baryumsulfat und schließliche Trennung vom Baryum durch Ammoniakfällung. An Aktivität übertraf solches Material die Muttersubstanz um das 5000 fache.

Wichtige Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Thoriums lieferten J. Elster[2]) und H. Geitel. In dem Thermalschlamm von Nauheim und von Kreuznach, woraus zurzeit die Firma Buchler in Braunschweig Radiumbaryumpräparate darstellt, findet sich auch ein aktiver Stoff, der mit Thorium Analogien zeigt: das Radiothor von O. Hahn. Nach dem Entfernen von Baryum, Blei und Aluminium (durch Kalilauge) wird aus 20 kg Kreuznacher Schlamm Aktiniumoxalat (etwa 30 mg) gefällt, im Filtrat bleibt neben dem Eisen Radiothor, das etwa 32 mal so stark aktiv ist als die gleiche Gewichtsmenge Thoriumhydroxyd, mit diesem aber hinsichtlich der Abklingung der induzierten Aktivität (Halbierungszeit 3,6 Tage) übereinstimmt. Auch aus Thorpräparaten des Handels kann man Radiothorium abtrennen, indem man die möglichst neutralen Lösungen mit Ferrobicarbonatlösung mischt und dann an der Luft stehen läßt. Der allmählich entstehende Niederschlag ist sehr stark aktiv (etwa 12 mal mehr als das Ausgangsmaterial). Die Verfasser schließen, daß die Aktivität des Thoriums nur von einer Beimengung an diesem Stoff herrührt.

Über Beziehungen zwischen Radioaktivität und Zusammensetzung von Thormineralien siehe H. M. Coy[3]) und B. Boltwood[4]).

Den Ionisierungsbereich, d. h. die Entfernung, bis zu der α-Strahlen von Thorpräparaten in Luft von Atmosphärendruck vordringen, hat O. Hahn[5]) gemessen; danach wirken: Thorium nicht; Radiothorium auf 3,9 cm; Thorium X auf 5,7 cm; Emanation auf 5,5 cm; Thorium A nicht; Thorium B auf 5,0 cm; Thorium C auf 8,6 cm.

Die Absorption der β-Strahlen in den Elementen brachte V. J. Laine[6]) in Zusammenhang mit der Dichte d und dem Atomgewicht A. Der Absorptionskoeffizient α erwies sich bei Metallen (Al, Fe, Zn, Cu, Sn, Ag, Pb, Au, Pt) genau proportional dem Ausdruck $\sqrt[3]{A d^2}$.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 90. — [2]) Physikal. Zeitschr. 7, 445. — [3]) Amer. Journ. Sc. [4] 21, 433. — [4]) Ibid., p. 415. — [5]) Physikal. Zeitschr. 7, 456; Phil. Mag. [6] 11, 793. — [6]) Physikal. Zeitschr. 7, 419.

Das Spektrum des von Radiotellurstrahlen in Stickstoff erzeugten Lichtes ist nach B. Walter[1]) fast identisch mit dem durch Radiumbromid erregten Leuchten. In beiden Fällen treten nur Stickstofflinien auf.

Das Aktinium soll nach O. Hahn[2]) ähnlich wie das Thorium bei seinem Selbstzerfall ein Radioaktinium liefern. Dieses sendet nur α-Strahlen aus, verliert die Hälfte seiner Aktivität in 19,5 Tagen und wandelt sich dabei in Aktinium X um. Zur Lostrennung des Radioaktiniums eignet sich am besten der aus Thiosulfat ausfallende Schwefelniederschlag. Das von Radioaktinium und von Aktinium X losgetrennte Aktinium ist zunächst inaktiv, erzeugt aber nach 4 Monaten seine maximale Aktivität.

Gegen die Annahme, daß Radiothor ein Umwandlungsprodukt des Thors sei, spricht eine Beobachtung von S. A. Blanc[3]), wonach die Thermalsedimente von Echaillon eine sehr hohe Aktivität aufweisen, deren Abklingungskonstante mit der des Radiothors übereinstimmt, ohne daß aber in den Sedimenten oder dem umgebenden Gestein auch nur Spuren von Thor nachzuweisen wären.

Eine umfassende Untersuchung über die Radioaktivität von Quellen im Großherzogtum Hessen und Nachbargebieten führten H. W. Schmidt[4]) und K. Kürz aus. Danach enthält fast alles Quellwasser Radiumemanation, während Thoremanation nicht so allgemein auftritt.

Über radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen berichtet F. Henrich[5]). Danach sind aus dem Quellabsatz der Adlerquelle Eisenoxyd und seltene Erden in dauernd aktivem Zustande zu gewinnen.

Die Radioaktivität des Schlammes aus den Bädern von Lucca (Toskana) siehe G. Magri, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, I, 111.

Argon und Helium der Gasteiner Thermalquellen stammen nach P. Ewers[6]) aus Radium. Das Gas der Grabenbäcker-Quelle enthält 1,33 Proz. Edelgase, die aus 97 Proz. Argon und höchstens 3 Proz. Helium bestehen.

Die Radioaktivität von Schlammproben verschiedener Quellen in Latium zeigt nach C. Feliciani[7]) einen ähnlichen Abfall wie die Thoraktivität.

Die Kohlensäure aus den Quellen von Tarasp[8]) und der Quellabsatz sind radioaktiv (etwa 1,4 Machesche Einheiten), wahrscheinlich infolge eines Gehalts an Thoriumemanation. Die Quellen von

[1]) Ann. d. Phys. [4] 20, 327. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1605; Physikal. Zeitschr. 7, 855. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, I, 349. — [4]) Physikal. Zeitschr. 7, 209. — [5]) Chem.-Ztg. 30, 220. — [6]) Physikal. Zeitschr. 7, 224. — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, II, 674. — [8]) A. Gockel, Chem.-Ztg. 29, 1201 (1905).

Disentis führen eine induzierte Aktivität, deren Abfallskurve auf Radium hinweist.

Die Asche und Lava des Vesuvs von der letzten Eruption sind nach A. Becker[1]) weniger radioaktiv als die meisten Schichten der Erdoberfläche: 1 ccm Lava kann nur 2×10^{-11} g Radium enthalten. Da der Schmelzpunkt der Lava bei 1150° liegt, scheint diese aus etwa 30 km Tiefe zu stammen, und man kann schließen, daß die Radioaktivität der Erdrinde von 30 km Tiefe an bis zu 75 km dem Nullpunkt sich nähert.

Der die elektrische Leitfähigkeit von Phosphorluft bewirkende Stoff ist nach R. Schenck[2]), F. Mihr und H. Banthien das flüchtige Oxyd P_4O_6.

Die beim Überleiten von Luft über weißen Phosphor erhöhte Elektrizitätszerstreuung eines angeschalteten Elektroskops kann nach R. Schenck[3]) und E. Scharff zum Nachweis sehr kleiner Mengen dieses Elementes auch neben Schwefelphosphor dienen.

Elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium konnte A. Coehn[4]) nachweisen, indem er Ammoniumamalgam mit einem Elektrometer leitend verband. Es zeigte sich negative Selbstaufladung des Amalgams von etwa 7 Volt bei einer Oberfläche von etwa 0,3 qcm. Man kann also schließen, daß von dem in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfallenden Amalgam positiv geladene Teilchen ausgesandt werden.

V. Chemische Verbindungen.

A. Verbindungen erster Ordnung.

1. Wasserstoffverbindungen. Durch wiederholtes Destillieren von Flußsäure gelangte E. Deussen[5]) zu einer Säure von konstanter Zusammensetzung: 43,2 Proz. HF, $D^{18} = 1{,}138$, und konstantem Kochpunkt: 111° bei 750 mm.

2. Halogenide. a) Fluoride. Das Bromfluorid, BrF_3, von P. Lebeau[6]) aus den Komponenten erhalten, ist eine farblose, stark rauchende, die Haut stark reizende Flüssigkeit, die zu langen Prismen erstarrt (Schmelzp. 4 bis 5°). Mit den meisten Elementen reagiert es ähnlich wie freies Fluor unter Glüherscheinungen.

Selenhexafluorid, SeF_6, und Tellurhexafluorid, TeF_6, wurden von E. B. R. Prideaux[7]) bei —78° aus den Komponenten als Gase erhalten. Tellurhexafluorid riecht unangenehm und wird von Wasser allmählich hydrolysiert. Selenhexafluorid nähert sich in seiner Be-

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 20, 634. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1506. — [3]) Ibid. 39, 1522. — [4]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, S. 100 u. 106. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 297. — [6]) Compt. rend. 141, 1018 (1905). — [7]) Proc. Chem. Soc. 22, 19.

ständigkeit mehr dem Schwefelfluorid, SF_6. Die kritischen Temperaturen sind: für SF_6 327° abs., für SeF_6 345,5° abs., für TeF_6 356,3° abs.

Arsenpentafluorid stellten O. Ruff[1]) und H. Graf in folgender Weise dar: Ein Gemisch von $^2/_{10}$ g-Mol. SbF_5 und $^1/_{10}$ g-Mol. AsF_3 wird auf — 20° abgekühlt, dann fügt man $^1/_4$ g-Mol. gekühltes Brom hinzu, läßt das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt schließlich 30 Minuten lang auf 55°. Das Pentafluorid, AsF_5, entweicht als farbloses Gas, das bei — 53° eine schwach gelbliche Flüssigkeit ist und bei — 80° fast farblos erstarrt. An der Luft entstehen weiße Nebel, mit Wasser und Alkalien erfolgt Umsatz unter Wärmeentwickelung. Cu, Zn, Fe, Bi, Pb, Hg scheiden aus dem Gas Arsen ab unter Bildung von Fluorid. Das Molekulargewicht des Gases = 172,3 statt 170,25 (berechnet).

Otto Ruff[2]), Graf, Haller und Knoch stellen Antimonpentafluorid durch Destillieren des Pentachlorids mit Flußsäure dar und beschreiben einige Reaktionen dieses Körpers.

b) Chloride. Titantetrachlorid und Zinntetrachlorid bilden sich nach C. Renz[3]) nicht nur beim Überleiten von CCl_4, sondern auch von $CHCl_3$ über die Oxyde in der Hitze neben CO und HCl.

Die Bildungsenergien zahlreicher anorganischer Verbindungen hat M. de K. Thompson[4]) nach bekannten Methoden aus Potentialmessungen und Löslichkeitsbestimmungen berechnet. Als wichtigste Konstanten seien die folgenden aufgeführt:

	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
Hg_2O	13 400	22 200
Ag_2O	3 310	5 900
H_2O (Gas)	53 800	57 500
H_2O (flüssig)	55 500	67 600
HCl	22 300	22 200
HBr	11 950	8 400
NH_3	5 100	11 400

Bei festen unlöslichen Salzen, wie den Halogeniden von Silber, Kupfer, Thallium, Quecksilber, Blei, stimmen freie Bildungsenergie und Bildungswärme nahezu überein, z. B. AgCl mit 25 900 bzw. 26 700; $PbCl_2$ mit 75 400 bzw. 78 300.

Aus Abkühlungskurven geschmolzener Salze leitete W. Plato[5]) die folgenden Schmelzpunkte ab: KCl = 772,3°; NaCl = 804,3°; $SrCl_2$ = 872,3°.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 67 (1906). — [2]) Ibid. 39, 4310. — [3]) Ibid. 39, 249 (1906). — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 731. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 721.

Die thermischen Konstanten der Chloride und Sulfate von Rubidium und Cäsium wurden von de Forcrand[1]) bestimmt. Lösungswärmen von RbCl bei 15° = —4,460 Cal.; von CsCl bei 15° = —4,750 Cal. Bildungswärmen, aus der Neutralisation berechnet: Rb (fest) + Cl (gasförmig) = RbCl (gelöst) + 105,940 Cal.; Cs (fest) + Cl (gasförmig) = CsCl (gelöst) + 109,860 Cal. Lösungswärme von Rb_2SO_4 = — 6,660 Cal.; von $RbHSO_4$ = — 3,730 Cal. Bildungswärme von Rb_2SO_4 aus 2 Rb + S + 4 O = 344,680 Cal., für das Bisulfat aus Rb + H + S + 4 O = 277,370 Cal. Für Cs_2SO_4 und $CsHSO_4$ Lösungswärmen = —4,970 Cal. bzw. — 3,730 Cal. Bildungswärme von Cs_2SO_4 aus 2 Cs + S + 4 O = 349,830 Cal., von $CsHSO_4$ aus Cs + H + S + 4 O = 282,900 Cal.

Die Lösungswärme von RbOH fand de Forcrand[2]) = + 14,264 Cal., von CsOH = + 16,423 Cal., von LiOH = 4,477 Cal.

Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen und Schmelzpunktsbestimmungen führte Kurt Arndt[3]) aus: KCl = 775°, Schmelzp. NaCl = 805°; $CaCl_2$ = 774°; $SrCl_2$ = 873°; $BaCl_2$ = 950°; Na_2SO_4 = 883°; K_2CO_3 = 900°; Na_2CO_3 = 852°.

Aus dem Schmelzdiagramm von Chlorblei-Chlorkalium leiten R. Lorenz[4]) und W. Ruckstuhl ab: $PbCl_2$, Schmelzp. 493°; $2PbCl_2 . KCl$, Schmelzp. 430°; $PbCl_2 . 2KCl$, Schmelzp. 405°; $PbCl_2$ 4 KCl, Umwandlungspunkt 480°; KCl, Schmelzp. 771°.

Die spezifischen Leitfähigkeiten reiner wässeriger Lösungen bei 100° sind von Wilhelm Böttger[5]) für AgCl = $56,7 . 10^{-6}$; für AgSCN = $13,9 . 10^{-6}$; für AgBr = $7,4 . 10^{-6}$ bestimmt worden. Daraus lassen sich die Löslichkeiten in Grammen pro Liter bei 100° bestimmen zu: AgCl = $21,8 . 10^{-3}$; AgSCN = $6,4 . 10^{-3}$; AgBr = $3,7 . 10^{-3}$, woraus sich ergibt, daß diese Stoffe bei quantitativen Bestimmungen nicht mit heißem Wasser ausgewaschen werden dürfen.

Die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Lösungen von Jodiden, Ferrisalzen, Chloraten und Bromaten untersuchte W. H. Ross[6]).

Organosole und Gele des Natriumchlorids und Bromids stellten C. Paal[7]) und G. Kühn aus Natriummalonester und Halogenessigester oder Acetylchlorid in Benzol- und Ligroinlösung dar. Die orangefarbenen Gallerte sind in Benzol meist gut löslich und enthalten zum Teil nur wenig absorbierte organische Substanz.

---

1) Compt. rend. 143, 98. — 2) Ibid. 142, 1152. — 3) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 337. — 4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 71. — 5) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 83. — 6) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 786. — 7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2863; Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 631; Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 65, 77.

Über Färbungen von Kochsalzkristallen durch ultramikroskopische Natriumteilchen berichtet H. Siedentopf[1]).

Das Vorhandensein eines Überschusses an Natrium gegenüber dem Chlor im blauen Steinsalz konnte E. Pieszczek[2]) zwar bestätigen, aber er hält die blaufärbende Substanz für Natriumsubchlorid, das vermutlich durch radioaktive Emanation aus dem Chlornatrium gebildet wurde.

Zahlreiche Beobachtungen anorganischer Kolloide mit dem Ultramikroskop machten W. Biltz und W. Geibel[3]).

Wertvolle Bestimmungen der Molekulargrößen anorganischer Körper verdanken wir Ernst Beckmann[4]).

In flüssigem Brom (Schmelzp. 7,32°) bildet Aluminiumbromid die Moleküle Al_2Br_6, Schwefel löst sich zu S_2Br_2 auf, S_2Cl_2 zeigt die normale Größe.

Siedendes Chlor (Siedep. — 33,6°) löst amorphen Schwefel anfangs zu S_8, weiterhin entstehen S_2Cl_2 und SCl_2.

In siedendem Schwefelchlorür (138 bis 139°) wird Schwefel zu S_2 und schließlich zu freien Atomen aufgespalten.

In Zinntetrachlorid (Siedep. 114,5°) und in Arsentrichlorid (129,5°) bilden die verschiedenen Modifikationen des Schwefels gleichermaßen S_8-Moleküle.

Auch siedendes Chinolin wurde als Lösungsmittel verwendet und seine molekulare Siedepunktserhöhung zu 56,1 bestimmt. $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ zeigten normales Molekulargewicht, nur bei CuCl scheint in konzentrierter Lösung eine teilweise Assoziation zu Doppelmolekülen Cu_2Cl_2 stattzuhaben (Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 236).

c) Bromide und Jodide. Reines Natriumbromiddihydrat eignet sich durch den scharfen Umwandlungspunkt von 50,674° nach Th. W. Richards und R. C. Wells[5]) sehr gut zur Einstellung von Thermometerskalen.

Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit berichteten R. Abegg[6]) und W. Maitlant. Danach ist TlJ_3 ein Beispiel für Tautomerie, indem dieses sowohl als Polyjodid, $Tl^{I}J.J_2$, wie auch als Thallijodid, $Tl^{III}\equiv J_3$, aufgefaßt werden kann.

Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25° haben R. Abegg[7]) und A. Hamburger Mitteilung gemacht, aus der wir entnehmen, daß bei 25° Li und Na kein festes Polyjodid bilden, K nur KJ_7, NH_4 nur

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 635. — [2]) Pharm. Ztg. **51**, 700. — [3]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 852. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 96. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 348. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 341. — [7]) Ibid. **50**, 403.

NH_4J_3, Rb:RbJ_3, RbJ_7 und RJ_9, Cs:CsJ_8, CsJ_9 und CsJ_5 oder CsJ_7.

Von den zwei Formen des Quecksilberjodids tritt nach L. Mascarelli[1]) beim Kristallisieren aus Lösungsmitteln immer erst die gelbe Form auf, die sich dann meist sofort in die rote umlagert.

Quecksilberjodid kristallisiert nach A. Duboin[2]) in allen Verhältnissen mit Zinkjodid und Cadmiumjodid zusammen.

3. Oxyde. a) Metalloidoxyde. Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodionen führt nach W. Bray[3]) in schwach sauren Lösungen zu dem Endresultat: $3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl' + 3\,J$. In stärker sauren Lösungen gilt die Gleichung:

$$ClO_2 + 5\,J' + 4\,H^{\cdot} = 5\,J + 2\,H_2O + Cl'.$$

Sonstige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure vgl. W. Bray[4]).

Über die Jodsäure hat E. Groschuff[5]) sehr genaue physikalisch-chemische Messungen veröffentlicht, die die Existenz einer Anhydrosäure, HJ_3O_8 (entsteht bei + 110°), bestätigen. Das letzte Drittel Wasser entweicht erst bei 190° unter Bildung von Anhydrid, dessen Formel möglicherweise J_6O_{15} ist. In wässerigen Lösungen der Jodsäure liegen, wie schon Rosenheim und Liebknecht angenommen hatten, Doppelmoleküle $J_2O_6H_2$ vor.

Wird Selensäure (83 proz.) mit überschüssigem N_2O_4 gemischt und stark mit fester Kohlensäure gekühlt, so erhält man nach V. Lenher[6]) und J. Mathurs dunkelblaue Kristalle der Zusammensetzung $SeO_2(ONO)_2$.

Beiträge zur Kenntnis der selenigen Säure vgl. Oechsner de Coninck[7]).

Wie schon Staudenmeyer beobachtet hat und A. Gutbier[8]) bestätigt, existiert die Tellursäure in zwei Modifikationen: α-Modifikation von D 3,035, kubisch einfach brechende Oktaeder, entsteht aus heiß gesättigter, stark salpetersaurer Lösung. β-Modifikation von D 3,071 aus warmer Salpetersäure in monoklinen, prismatischen Kristallen.

Franz Fischer und Hans Marx[9]) untersuchten die Produkte, die man erhält, wenn ein Luftstrom auf einen glühenden Nernststift trifft. Bei geringen Luftstromgeschwindigkeiten bildet sich vorwiegend Stickoxyd., bei höheren Ozon. Bei Verwendung feuchter Luft bildet sich Wasserstoffsuperoxyd neben und an Stelle von Ozon.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 192. — [2]) Compt. rend. 143, 40. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 731. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 217. — [5]) Ibid. 47, 331. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 516. — [7]) Compt. rend. 142, 571; Bull. Acad. Roy. Belgique 1906, p. 51. — [8]) Sitzungsber. phys.-med. Soc. Erlangen 37, 270. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3631.

Die Oxydation von Ammoniak durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Platin und Platinasbest, liefert nach O. Schmidt[1]) und R. Böcker bis 80 Proz. des Ammoniaks in Form von Stickoxyden. Primär entsteht NO, das dann in N_2O_3 übergeführt werden konnte.

Mit Hilfe von Büschelentladungen nach Tesla konnte A. Findlay[2]) aus Luft und Wasserstoff etwas Hydroperoxyd erhalten. Ebenso entstand aus Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure, aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff Schwefeltrioxyd, aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak, aus Stickstoff und Wasserstoff Hydrazin, allerdings immer nur in geringen Mengen.

Die Reaktion von rotem und von Schenckschem Phosphor gegen Wasserstoffsuperoxyd verläuft, wie Th. Weyl[3]) fand, im wesentlichen nach der Gleichung: $3\,H_2O_2 + 2\,P = 2\,P(OH)_3$. In der Hitze entwickelt sich aus der phosphorigen Säure auch Phosphorwasserstoff nach der Gleichung: $4\,P(OH)_3 = PH_3 + 3\,PO(OH)_3$.

Über die Molekulargröße der Unterphosphorsäure kommen A. Rosenheim[4]), N. Stadler und F. Jacobson zu dem Schlusse, daß an Stelle der bisher gebräuchlichen Formel $H_4P_2O_6$ die einfache H_2PO_3 mit vierwertigem Phosphor zu setzen sei. Hierfür sprechen namentlich die Molekulargewichtsbestimmungen des aus Silberhypophosphat und Jodmethyl dargestellten Methylesters, $(CH_3)_2PO_3$, in niedrig siedenden Lösungsmitteln.

Aus Leitfähigkeitsbestimmungen allein fanden aber M. Parravano[5]) und C. Marini die Doppelformel $Na_4P_2O_6$ bestätigt.

Die quantitative Verflüchtigung von Phosphorsäure durch Erhitzen eines Gemisches von Phosphat und Kohle im Chlorstrom erreichten P. Jannasch[6]) und E. Heimann auch bei Anwesenheit von fixen Basen, wie z. B. Magnesia.

Wasserlösliche Kieselsäure existiert nach F. Mylius[7]) und E. Groschuff in zwei Molekülgattungen, die als α- und β-Kieselsäure unterschieden werden.

Die α-Säure ist in den Lösungen der Alkalisilikate: R_4SiO_4, R_2SiO_3 und $R_2Si_2O_5$, die sicher weitgehend hydrolysiert sind, vorhanden, desgleichen in den Lösungen von Siliciumchlorid in kaltem Wasser. Zur Darstellung wird die wässerige Lösung des Natriumdisilikats (Hauptbestandteil des gelösten Wasserglases) mit 2 g SiO_2 in 100 ccm durch schnellen Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure, bis bei 0° Methylorange nach Rosa umschlägt, zerlegt. Die gelöst bleibende α-Säure trübt Eiweiß nicht, diffundiert durch Membranen, ist mit Laugen mischbar, erniedrigt den Eispunkt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1366. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 129. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1307. — [4]) Ibid. 39, 2837. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, 203. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2625. — [7]) Ibid. 39, 116 (1906).

entsprechend einem Molekulargewicht etwas höher als 60, ist nicht kristallisierbar und ist als ein ziemlich viel Wasser enthaltendes Molekül aufzufassen. Bei tagelangem Stehen oder mehrstündigem Erwärmen, namentlich aber bei Anwesenheit von noch nicht zersetztem saurem Natriumsilikat geht die α-Säure in die β-Säure über. Diese fällt Eiweiß, wird durch Laugen zunächst abgeschieden, allmählich aber zu Salzen der α-Säure gelöst. Das Molekulargewicht von etwa 778 deutet auf den kompliziert polymolekularen Bau, und dementsprechend ist die β-Säure in Wasser nur kolloidal gelöst.

B. Kempe[1]) stellt kolloidale Kieselsäure dar, indem er die aus verdünnten Lösungen mit HCl oder CO_2 gefällte Kieselsäure vor dem Dialysieren erst auf der Nutsche scharf absaugt.

Eduard Jordis[2]) bemerkt, daß kolloidale Kieselsäure stets gewisse Mengen fremder Stoffe, von ihm Solbildner genannt, enthalte, die nur sehr schwer zu entfernen sind.

Zirkonsäure und Metazirkonsäure sind nach J. M. van Bemmelen[3]) Hydrogele und keine Hydrate. Allerdings entspricht der Wassergehalt von Zirkonsäure zwischen 140 und 200° der Formel $ZrO_2 . H_2O$, aber das Absorptionsvermögen gegen Wasser beweist die kolloidale Struktur; auch nimmt von 200° an der Wassergehalt unter kontinuierlicher Änderung allmählich ab. Oberhalb 300° erfolgt Umwandlung unter lebhaftem Aufglühen, ohne daß alles Wasser austritt.

Zur Flüchtigkeit des Indiumoxyds von A. Thiel siehe Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 201.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf überschüssigen Wasserdampf bei 1250° verläuft nach Armand Gautier[4]) im Sinne der Gleichung $3CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2 + CO$. Wenn aber das Volumen des gebildeten Wasserstoffs doppelt so groß geworden ist als das des vorhandenen CO, tritt Stillstand ein. Die umgekehrte Reaktion: $CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2$, geht so weit, bis das Volumen des gebildeten CO die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffs erreicht hat. Im Gleichgewichtszustande gelten die beiden Gleichungen:

$$3CO + 3H_2O = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2$$

und

$$3CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2.$$

Nebenbei treten kleine Mengen von Ameisensäure auf.

b) Metalloxyde. Durch Einleiten von Sauerstoff in eine wasserfreie Rubidium-Ammoniaklösung erhielt E. Rengade[5]) zu-

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 1, 43. — [2]) Ibid., S. 97. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 125. — [4]) Compt. rend. 142, 1382. — [5]) Ibid., S. 1533.

nächst blaßrosafarbenes Dioxyd, Rb_2O_2, das weiterhin in kanariengelbes Peroxyd, Rb_2O_4, überging. Bei langsamer Einwirkung von Sauerstoff entsteht ein Gemisch von Rubidiumamid mit Dioxyd, das beim Erhitzen explodiert.

Cäsium wird nach E. Rengade[1]) auch von trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Bei 300° entsteht reines Peroxyd, Cs_2O_4, als goldgelbes Kristallpulver, das in Sauerstoffatmosphäre bei 515° schmilzt, durch Wasser nach der Gleichung $Cs_2O_4 + 2H_2O = 2CsOH + O_2 + H_2O_2$ zerfällt und beim Erhitzen im trockenen Kohlendioxydstrome Cäsiumcarbonat und Ozon liefert.

Die Autoxydation des durch Calciumhydroxyd gefällten Titansesquioxyds, Ti_2O_3, verläuft nach W. Manchot[2]) und P. Richter in der Weise, daß der ganze aufgenommene Sauerstoff (2 Äquivalente) quantitativ in Hydroperoxyd übergeht, indem das Titansesquioxyd Wasser zersetzt und der naszente Wasserstoff sich mit 1 Mol. Sauerstoff zu Hydroperoxyd vereint:

$$Ti(OH)_3 + H_2O = Ti(OH)_4 + H, \quad 2H + O_2 = H_2O_2.$$

Das im Überschuß vorhandene Calciumhydroxyd bindet das Hydroperoxyd und schützt dieses dadurch vor der Reduktion durch noch vorhandenes Titanoxydul.

Läßt man durch Zink frisch reduzierte schwefelsaure Titanlösung (Ti_2O_3 enthaltend) auf eine so stark verdünnte Chromsäure-Jodwasserstofflösung, daß an sich keine Jodabscheidung stattfindet, einwirken, so wird pro 1 Atom $Titan^{III}$ 1 Atom Jod zu dessen Oxydation verbraucht, während 2 Atome Jod frei auftreten. Wenn Titansesquioxyd durch Übermangansäure in Gegenwart von Weinsäure oxydiert wird, so wird nur 1 Äquivalent Sauerstoff vom Titan verbraucht, während zwei auf die Weinsäure übertragen werden.

Das dreiwertige Titan verhält sich nach H. Grossmann[3]) gegen organische Säuren ähnlich wie Al, Cr und Fe. Konzentrierte Alkalioxalate scheiden schwer lösliche, kristallisierte Titandoppeloxalate aus.

Die Dissoziation des Baryumcarbonats bei Temperaturen von 915 bis 1300° ermittelte A. Finkelstein[4]). Die Bildungswärme aus $BaO + CO_2$ ergab sich zu $6{,}32 . 10^4$ Cal. Die Temperatur, bei der $CO_2 + CO$ aus $BaCO_3$ 750 mm Druck erreichen, = 1020°.

Durch Einwirkung von Magnesium auf Baryumoxyd bei 1100° entsteht nach Guntz[5]) nur ein Suboxyd Ba_2O, das mit Stickstoff Baryumnitrid und Oxyd, mit Wasserstoff Baryumhydrür und Oxyd

---

[1]) Compt. rend. **142**, 1149. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 320, 488. — [3]) Chem.-Ztg. **30**, 907. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1585. — [5]) Compt. rend. **143**, 339.

liefert. Aluminium aber wirkt bei 1200° im Vakuum auf BaO und SrO vollständig reduzierend: in den Destillaten erscheinen die reinen kristallisierten Metalle.

Beim Verbrennen von Cadmium an der Luft bildet sich nach W. Manchot[1]) neben CdO auch ein Superoxyd, das durch angesäuertes Jodkalium nachgewiesen werden kann.

Nach O. Rabe[2]) existieren zwei Thallioxyde der Formel Tl_2O_3. Die braune Modifikation wird aus mäßig alkalischer Lösung in der Kälte, die schwarze aus stark alkalischer Lösung bei 80 bis 100° durch Oxydation von Thallohydroxyd mittels Hydroperoxyd erhalten; $D^{21}_{4} = 9{,}65$ für das braune, $D^{22}_{4} = 10{,}19$ für das schwarze Oxyd. Beide erfahren beim Erhitzen auf 108° nur geringe Gewichtsabnahme.

Über die Darstellung und die Eigenschaften der Palladiumoxyde berichtet L. Wöhler[3]) in mehreren Abhandlungen.

Reines Bleioxyd geht nach R. Ruer[4]) beim Erhitzen auf 650° in eine gelbe Form, $D^{20}_{4} = 9{,}52$ über, die nur sehr langsam in Mennige übergeführt werden kann und durch Reiben unter Druck in die gewöhnliche Form $D^{20}_{4} = 9{,}37$ zurückgeht.

Künstlichen Eisenoxyd-Magnesia-Spinell, Fe_2MgO_4, erhielt F. Hundeshagen[5]) in glänzenden Oktaëdern, als zufällig eine sehr konzentrierte Magnesiumchloridlösung im eisernen Autoklaven unter 22 Atm. erhitzt wurde.

Pseudomorphosen von Ferrihydroxyd und von Eisenoxyd nach Ferrisulfat erhielt Alb. Vesterberg[6]) durch Eintragen der in Wasser aufgeschlämmten Kristalle von wasserfreiem Ferrisulfat in konzentrierte Natronlauge. Das mit Wasser gewaschene, schön kupferglänzende Kristallmehl zeigt die sechs- oder achteckigen Tafeln des Ferrisulfats und entspricht lufttrocken der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 2H_2O$. Das nach dem Glühen hinterbleibende Eisenoxyd erscheint noch in den gleichen Pseudomorphosen.

Ferrihydroxyd ist nach G. P. Baxter und R. A. Hubbard[7]) in Ammoniak so wenig löslich, daß es nicht nötig erscheint, einen Überschuß von Ammoniak nach der Fällung wegzukochen.

Die Pseudolösungen von Eisenhydroxyd haben, wie F. Giolitti[8]) hervorhebt, je nach der Bereitungsweise ganz verschiedene Färbungen und auch zum Teil verschiedene Reaktionen: z. B. verbindet sich das durch Dialyse von basischem Ferrichlorid erhaltene sofort mit Schwefelwasserstoff und mit Blutlaugensalz, während das durch langes Kochen einer Ferriacetatlösung bereitete und das

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1170. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 427; 50, 158. — [3]) Ibid. 46, 323 (1905); Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 836 (1905). — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 265. — [5]) Chem.-Ztg. 30, 4. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2270. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1508. — [8]) Gazz. chim. ital. 36, II, 157.

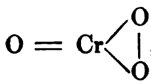
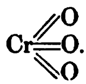
durch Kochen von ausgewaschenem Eisenhydroxyd mit Wasser entstehende nur sehr langsam reagiert.

Neue magnetooptische Eigenschaften der kolloidalen Lösungen von Eisenhydroxyd von A. Cotton und H. Mouton siehe Compt. rend. **142**, 203.

F. Giolitti und Battisti[1]) bestimmten die Stabilitätsgrenzen von verschieden dargestellten Eisenhydroxydsuspensionen gegenüber verschiedenen Elektrolyten. Für dieselben sind neben der Größe der Teilchen noch andere Ursachen bestimmend, z. B. die Konzentration der kolloidalen Lösung und die chemische Wirkung des Elektrolyten auf die Teilchen.

Chromoxyd läßt sich, wie Binet du Jassoneix[2]) zeigt, im elektrischen Ofen durch Bor zu Metall reduzieren. Bei Überschuß von Bor entstehen harte kristallinische Legierungen.

Über die Konstitution des Chromtrioxyds kommt W. Manchot[3]) zu dem Schluß, daß in diesem Molekül zwei Äquivalente Sauerstoff in direktem Zusammenhange stehen; er formuliert demgemäß

, statt wie bisher 

Zugunsten der Annahme von vierwertigem Chrom spricht nach W. Manchot[4]) und R. Kraus die Bildung von Chromdioxyd, CrO_2, aus dem Chromihydroxyd beim Erhitzen in Luft, Sauerstoff und Stickoxyd. Das Produkt ist ein leichtes schwarzes Pulver, das bei beginnender Rotglut aufleuchtet und unter Sauerstoffverlust in Cr_2O_3 übergeht.

Konzentrierte Lösungen von Thoriumoxydhydrat mit 15 g ThO_2 in 100 ccm erhält man nach A. Müller[5]) durch „Peptisieren" von frisch gefälltem gallertigen Thorhydroxyd mittels Thornitratlösung (2 g Thornitrat zu dem aus 20 g Nitrat hergestellten Hydroxyd). Die schwach opalisierende Lösung gerinnt weder in der Kochhitze noch beim Eindampfen, wird aber durch Säuren und Alkalien gefällt. Höchst merkwürdig ist das Verhalten gegen Oxalsäure, durch welche nicht Oxalat, sondern Hydroxyd niedergeschlagen wird. Die Ladung der Teilchen ist positiv, weshalb das Hydrosol von As_2S_3 auf das Thorkolloid fällend wirkt.

Sulfide und Selenide. Über Sulfide des Rubidiums und Cäsiums haben W. Biltz[6]) und E. W. Dorfust berichtet. Die Monosulfide Rb_2S und Cs_2S kristallisieren mit $4\,H_2O$. Aus diesen bilden sich durch Einwirkung von Schwefel in wässerigen Lösungen die Tetrasulfide $Rb_2S_4 . 2\,H_2O$ und Cs_2S_4 in lehmgelben bzw. rot-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **36**, II, 433. — [2]) Compt. rend. **143**, 897. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1352 (1906). — [4]) Ibid. — [5]) Ibid. **39**, 2857. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 297.

gelben Prismen. Auf thermoanalytischem Wege gelang bei Schmelzen von Disulfiden mit Schwefel der Nachweis von Rubidium- und Cäsiumhexasulfid.

Ferner wurden untersucht die Polysulfide [1]): Cs_2S_2, dunkelrot, Schmelzp. etwa 460°, Siedep. über 800°. Rb_2S_2, dunkelrot, Schmelzp. etwa 420°, flüchtig oberhalb 950°. Aus Wasser kristallisieren beide mit einem Hydratwasser als schneeweiße quadratische Kriställchen.

Cs_2S_3, rotgelb, Schmelzp. 217°, im N-Strome oberhalb 800° flüchtig. Rb_2S_3 gleicht dem vorhergehenden fast vollständig.

Die Hydrate $Cs_2S_3 . H_2O$ und $Rb_2S_3 . H_2O$ sind gelbe Blättchen.

Zur Gewinnung von Borsulfid erhitzt J. Hoffmann [2]) das von den Thermitwerken gelieferte Ferrobor, vorteilhafter Manganborid, in vollkommen trockenem Schwefelwasserstoff auf 300 bis 400°. Das Sulfid kristallisiert an den kühleren Stellen des Rohres in feinen, glänzenden, weißlichen Kristallen. Durch Wasser wird der Körper lebhaft in Borsäure und H_2S zersetzt.

Studien über das Knappsche Borultramarin teilte J. Hoffmann [3]) mit. Unter mannigfachen Bedingungen entsteht aus geschmolzenem Borax, Schwefelnatrium und einem Alkali entziehenden Mittel blaues Borultramarin, allerdings mit einem nur sehr geringen Gehalt an Schwefel: 1,1 Proz. Der Schwefel ist zum Teil als Sulfid, zum anderen als Sulfit abspaltbar. Wahrscheinlich beruht die blaue Färbung auf nur teilweisem Ersatz des Sauerstoffs im Borsäureanhydrid durch Schwefel.

Die Löslichkeit von Schwefelquecksilber in Natriumsulfidlösungen beruht auf der Bildung eines komplexen Anions nach dem Schema $m\,HgS + n\,S'' \rightleftarrows (HgS)_m(S'')_n$. Durch eine sorgfältige Untersuchung stellt nun daraufhin Joseph Knox [4]) die Konzentration der Schwefelionen in einer Sulfidlösung fest. Zum Beispiel enthält eine einmol. Na_2S-Lösung: 0,09 S''; 0,91 HS'; $1,3 . 10^{-7}\,H_2S$; $1,3 . 10^{-14}\,H^{\cdot}$; 0,91 OH'. Eine einmol. NaSH-Lösung: $3,6 . 10^{-5}\,S''$; 1 HS'; $3,6 . 10^{-4}\,H_2S$; $3,3 . 10^{-11}\,H^{\cdot}$; $3,6 . 10^{-4}\,OH'$.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxyde von Metallen und Metalloiden untersuchte A. Gautier [5]) besonders im Hinblick auf die vulkanischen Erscheinungen und die Thermalwässer. Danach geht Eisenoxyd bei Rotglut durch Schwefelwasserstoff über in Eisensulfür, während Schwefeldioxyd und Wasserstoff entweichen. Aus Schwefelwasserstoff und Wasserdampf bei Rotglut entstehen Schwefeldioxyd und Wasserstoff neben sehr wenig Schwefelsäure. Aluminiumoxyd liefert mit Schwefelwasserstoff bei Rotglut $Al_2O_3 . Al_2S_3$ neben SO^2 und H^2. Aus Kohlendioxyd und

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 67. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1362, 2133. — [3]) Ibid., S. 1089. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 477. — [5]) Compt. rend. 143, 7.

Schwefelwasserstoff bei heller Rotglut werden gebildet: COS, CO, H^2, S und H_2O. Kohlenwasserstoffe treten hierbei nicht auf.

Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisensulfür in der Hitze erhielt A. Gautier[1]) Eisenoxydoxydul, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff, aus Bleiglanz aber metallisches Blei, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, aus Kupferglanz metallisches Kupfer, Schwefeldioxyd und Wasserstoff.

Nitride usw. Die Bildung der Nitride von Zink, Aluminium und Eisen bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf diese Metalle untersuchten A. H. White[2]) und L. Kirschbraun. Zinkstaub liefert bei 600° ziemlich vollständig Zn_3N_2. Aluminiumpulver nimmt bei 700° nur 1,8 Proz. N auf. Eisennitrid, $Fe_3N_2 + XFe$, mit 10 Proz. N-Gehalt bildet sich am besten bei 450 bis 475° als schwer angreifbares Pulver.

Aus gelbem Kupferoxydul und Ammoniakgas bei 265° stellten A. Guntz[3]) und H. Bassett ein dunkelgrünes Produkt dar, das 93 Proz. Kupfernitrid, Cu_3N, enthielt. Dieses reagiert mit Säuren lebhaft unter Bildung von Ammonsalzen und der entsprechenden Kupferverbindungen.

Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs machte H. Erdmann[4]) Mitteilung. Sehr interessant ist danach das Verhalten gegen Calciummetall. Gibt man hiervon eine Mischung mit flüssigem Stickstoff in einen hessischen Tiegel und wirft dazu eine brennende Zündkirsche, so pflanzt sich die Entzündung unter Funkensprühen fort, und die ganze Masse geht unter Erglühen in Calciumnitrid über.

Über die Menge und den Ursprung des Ammoniaks in den Produkten der Vesuveruption im April 1906 kommt J. Stoklasa[5]) zu der Überzeugung, daß die Verbrennung der Vegetation nicht in Frage kommt, sondern daß in dem glühenden Magma Nitride von Silicium, Aluminium, Eisen, Calcium und Magnesium enthalten sind.

Die Lösung von Strontium in Ammoniak geht unter Wasserstoffentwickelung in Strontiumamid, $Sr(NH_2)_2$, über, wie G. Roederer[6]) feststellte.

Sauerstoff fällt aus der Strontium-Ammoniaklösung ein Gemisch von Oxyd und Superoxyd. Kohlenoxyd bildet Strontiumcarbonyl, $Sr(CO)_2$, das beim Erhitzen im Vakuum nach der Gleichung $2\,Sr(CO)_2 = SrO + SrCO_3 + C$ zerfällt. Stickoxyd liefert Strontiumhyponitrit, $Sr(NO)_2$.

---

[1]) Compt. rend. 142, 1465. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1343. — [3]) Bull. Soc. Chim. [3] 35, 201. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1207. — [5]) Ibid. 39, 3530. — [6]) Bull. Soc. Chim. [3] 35, 715.

Boride, Carbide, Silicide. Eisensilicid, Fe_2Si, und Kobaltsilicid, Co_2Si ($D^0 = 7,28$), erhielt Êm. Vigouroux[1]) durch Überleiten von Siliciumchlorid über die reinen, pulverisierten Metalle bei 1200 bis 1300°.

Durch Reduktion der Kaliumdoppelfluoride mit Aluminium stellte O. Hönigschmid dar Zirkonsilicid, $ZrSi_2$, stahlgraue rhombische Säulen von der Härte des Feldspates und $D^{22} = 4,88$, sowie Titansilicid, $TiSi_2$, stahlgraue tetragonale Pyramiden, Härte 4 bis 5, $D^{22} = 4,02$.

Reduktion der Manganoxyde durch Bor im elektrischen Ofen und Darstellung des Manganborids, MnB, von Binet du Jassonneix, Bull. Soc. Chem. [3] 35, 102.

Thoriumsilicid, $ThSi_2$, erhielt O. Hönigschmid[2]) durch Schmelzen von 15 g Thoriumkaliumfluorid, 60 g Kaliumfluorsilikat und 50 g Aluminium in einem Tontiegel bei 1200° während einer halben Stunde. Der am Boden sich abscheidende Aluminiumregulus hinterläßt nach längerem Digerieren mit Kalilauge das reine $ThSi_2$ in graphitähnlichen, quadratischen Blättchen vom spez. Gew. 7,96. Wie zu erwarten, wird diese Verbindung von den Halogenen namentlich bei erhöhter Temperatur in die Halogenide übergeführt. In Sauerstoff kann schon unterhalb Rotglut die von blendender Lichtentwickelung begleitete Verbrennung eintreten.

Das reine Kupfersilicid, $SiCu_4$, kann nach P. Lebeau[3]) durch direktes Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Si und Cu als sehr spröde, muschelig brechende Masse vom Schmelzp. etwa 800° gewonnen werden.

B. Verbindungen höherer Ordnung.

1. Halogenosalze. Durch Einwirkung von $SiCl_4$, $TiCl_4$ und BCl_3 auf 1,3-Diketone erhielt W. Dilthey[4]) gemeinsam mit Eduardoff und Schumacher salzartige Verbindungen: $(Ac_3Si)Cl$, $(Ac_2B)Cl$ und $(Metac_3Ti)Cl$. Ac bedeutet hier Acetylaceton — 1 H und Metac Methylacetylaceton. An diese Chloride lagern sich Chlorzink, Eisenchlorid, Platinchlorid, Zinnchlorid, Goldchlorid, Titanchlorid an unter Bildung von Doppelsalzen. Der Zusammenhang zwischen Silicium und dem Diketon wird durch Enolsauerstoff vermittelt.

Untersuchung der Chlorostannate $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$. III. Hydrolyse des Zinnchlorids: E. Biron, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 963. Derselbe, IV. Dissoziation der Chlorostannate in wässerigen Lösungen, V. Verteilung des Zinnchlorids zwischen zwei Metallchloriden, ibid. 37, 994 und 1036.

---

[1]) Compt. rend. 142, 635. — [2]) Ibid., S. 157. — [3]) Ibid., S. 154. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 344, 300.

Oliver Ch. Minty Davis[1]) erhielt folgende leicht zersetzliche Anlagerungsverbindungen von Stickstoffsulfid an anorganische Metallchloride:

$SnCl_4 . 2 N_4S_4$, scharlachrote Kristalle aus Chloroform,
$Ti_2Cl_6 . N_4S_4$, orangefarbene Kristalle,
$SbCl_5 . N_4S_4$, rote Nadeln,
$MoCl_5 . N_4S_4$, dunkelbrauner Niederschlag,
$WoCl_4 . N_4S_4$, braune Kristalle.

Die Existenz dreier Bleioxychloride konnte R. Ruer[2]) aus den Abkühlungskurven einer Bleichlorid-Bleioxydschmelze ableiten. Danach existieren: $PbO . PbCl^2$ bis 524°, dann $2 PbO . PbCl^2$ 693° und $4 PbO . PbCl^2$ 711°.

Aus Wismutchlorid- und -bromiddämpfen erhielten J. Aloy[3]) und P. Frébault in Gegenwart von Kaliumchlorid und -bromid bei Dunkelrotglut gelbe Kristalle: $BiCl_3 . 2 KCl$ und $BiBr_3 . 2 KBr$. Aus einer Lösung von $BiBr_3$ in konzentrierter Bromwasserstoffsäure schieden sich bei —10° gelbe zerfließliche Nadeln von $BiBr_3 . 2 HBr . 4 H_2O$ ab.

Die Fähigkeit des Quecksilberchlorids, sich an Kohlenstoffdoppelbindungen anzulagern und dann sekundär zur Bildung von Cl-Hg-substituierten Alkoholen oder Äthern zu führen, ist von K. A. Hofmann und J. Sand an mannigfachen Beispielen erwiesen worden. Neuerdings erhielten K. A. Hofmann[4]) und E. Seiler aus Lösungen von Quecksilberchlorid und Dicyklopentadiën in Alkoholen Verbindungen mit den charakteristischen Gruppen $RO . CH—CH . HgCl$, worin R Methyl, Äthyl oder Amyl bedeutet.

Aus konzentrierten wässerigen Lösungen der Komponenten erhielt A. Duboin[5]) die Doppelsalze $2 NaJ . HgJ_2 . 4 H_2O$ und $BaJ_2 . HgJ_2 . 5 H_2O$.

Fünfwertiges Chrom scheint in den von R. Weinland[6]) und W. Fridrich dargestellten Tetrachlorooxychromanaten, $CrCl_4OH$, Pyridin bzw. Chinolin und Wasser vorzuliegen. Diese rotgelben bis rotbraunen Salze erhält man aus konzentriert salzsaurer Chromsäurelösung durch Zusatz von Pyridin oder Chinolin in rauchender Salzsäure.

Aus Lösungen von hydratischer Niobsäure in starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erhielten R. F. Weinland[7]) und L. Storz schön kristallisierte Doppelsalze mit Rubidium, Cäsium, Pyridin, Chinolin, z. B. $NbOCl_3 . 2 RbCl$ und $NbOBr_3 . C_5H_5N . HBr$.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 22, 261. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 365. — [3]) Bull. Soc. Chim. [3] 35, 396. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3187. — [5]) Compt. rend. 143, 313. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3784 (1905). — [7]) Ibid. 39, 3056.

Durch Zusatz von Metallbromiden zu einer Lösung von osmiumsaurem Kalium in Bromwasserstoff erhielten A. Werner[1]) und K. Dinklage die folgenden Nitrilobromoosmonate: $[OsNBr_4]K + 2H_2O$, dunkelrote, monokline Prismen; $[OsNBr_5](NH_4)_2 + H_2O$, dunkelbraune, monokline Prismen; $[OsNBr_5]Rb_2$, dunkelbraunes, kristallines Pulver; $(OsNBr_5)Cs_2$.

Ähnlich wie der Sättigungsgrad der Doppelbindungen vom Diphenyläthylen über die gewöhnlichen Äthylenkörper zum Fulven wechselt, so kann nach A. Werner[2]) den einfachen Bindungen ein wechselnder Affinitätswert zukommen.

Wenn z. B. ein Atom die maximale Anzahl von Halogenatomen gebunden hat, so werden diese noch unabgesättigte Affinitätsbeträge besitzen, mittels deren sie nach außen wirken und so Anlaß zu neuen Atombindungen geben können, indem sie sich als Nebenvalenzen am Aufbau von Molekülverbindungen betätigen. In der Tat sind die höchsten Halogenide, z. B. SCl_4, $SeCl_4$, PCl_5, PBr_5, ganz besonders befähigt, sich an $AuCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MoCl_4$, $TiCl_4$, $PtCl_4$, $SnCl_4$ zu addieren. Auch andere Moleküle mit schwach gebundenem Halogen sind durch den von diesem noch ausgehenden freien Affinitätsbetrag solcher Anlagerungen fähig, wie z. B. das Nitrosylchlorid, $NOCl$, im Verhalten gegen $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PtCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$. SO_3 beweist.

Interessante Analogien bieten sich in den Triphenylmethanhalogeniden, deren locker gebundenes Chlor folgende Molekülbindungen bewirkt: $(C_6H_5)_3CCl.AlCl_3$; $(C_6H_5)_3CClSnCl_4$; $(C_6H_5)_3CCl.(HgCl_2)_3$; $(C_6H_5)_3CCl.ZnCl_2$ usw.

Wenn nun hierin die starke Beanspruchung der Affinität des Methankohlenstoffs durch die drei Phenylgruppen eine nur unvollkommene Bindung des Halogens und damit dessen fernere Wirksamkeit verursacht, so kann auch vom Wasserstoffatom des Triphenylmethans und seiner Analogen eine molekülbindende Fähigkeit erwartet werden. In der Tat kennt man hierfür zahlreiche Belege: z. B. $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$; $(C_6H_5)_3CH + C_4H_4S$; $(C_6H_5)_3CH + C_6H_5.NH_2$; $(C_6H_5)_3CH + C_4H_4:NH$ usw.

2. Cyanide und Rhodanide. Eine auswählende Fähigkeit hinsichtlich der zu bindenden Moleküle besitzt nach K. A. Hofmann[3]) und H. Arnoldi das Nickelcyanürammoniak. Mit diesem Reagens verbinden sich Benzol, Anilin, Phenol, Thiophen, Pyridin, Pyrrol, Furfuran zu kristallinen Fällungen: $NiCy_2.NH_3.C_6H_6$; $NiCy_2.NH_3.C_6H_5NH_2$; $NiCy_2.NH_3.C_6H_5OH.H_2O$ usw. Dagegen werden alle Verbindungen, deren Molekularvolumen größer als 92 ist, nicht mehr angelagert. Man kann so Toluol und Benzol,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 499. — [2]) Ibid., S. 1278 (1906). — [3]) Ibid., S. 339.

Anilin und Toluidin, Pyridin und Picolin direkt voneinander trennen.

Die Bildung von kristallisiertem Eisencyanviolett und von Nitroprussidsalz aus Ferrocyankalium in Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat beschrieben K. A. Hofmann[1]) und H. Arnoldi. Das Hydroxylamin zerfällt dabei, nachdem seine Säure vom Alkali des Blutlaugensalzes gebunden ist, in Ammoniak und salpetrige Säure, die dann mit dem Ferrocyanid Nitroprussidsalz liefert. Während dieses Vorganges scheidet sich ein tiefblaues, purpurglänzendes Kristallpulver ab, das nach Zusammensetzung: $Fe^{II}C_6N_6Fe^{III}NH_4$, und Eigenschaften dem Williamsonschen Violett, $(Fe^{II}C_6N_6FeK)_2$, nahesteht.

Unter der Einwirkung des Lichtes dissoziiert nach G. W. A. Foster[2]) der Ferrocyankomplex in Eisen und Cyanionen. Erstere können als Eisenoxyd oder als Schwefeleisen nachgewiesen werden, letztere gehen in Gegenwart von Polysulfid in Rhodanate über.

Ferrocyankaliumlösungen liefern nach F. Haber[3]) bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder besser noch mit ultraviolettem Licht Ferroionen in solchem Maße, daß diese durch Schwefelalkali oder Ätzalkalien nachgewiesen werden können.

Aus Baryumplatincyanid und Hydrazinsulfat entsteht nach L. A. Levy und H. A. Sisson[4]) das gelbe Salz: $PtCy_4H_2.N_2H_4.3H_2O$, das in mehreren Hydratformen vorkommt. Das analoge Hydroxylaminsalz, $PtCy_4H_2(NH_2OH)_2.2H_2O$, bildet rote, sehr leicht lösliche Kristalle, die beim Erwärmen an der Luft gelb, beim Abkühlen wieder rot werden.

Quecksilberoxycyanid, $CN.HgOHg.CN$, bereitet K. Holdermann[5]) folgendermaßen: 125 g Mercuriacetat und 105 g Mercuricyanid werden in etwa 1 Liter fast siedenden Wassers gelöst und mit so viel Natronlauge versetzt, bis Phenolphtaleïn gerötet wird. Nach 24 Stunden wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Zustand dieses Oxycyanids in wässeriger Lösung entspricht dem Gleichgewicht:

$$HO.Hg.CN \rightleftarrows (HgCN)^{\cdot} + OH'.$$

Die äußerst empfindliche Farbenreaktion saurer Molybdänsäurelösungen mit Rhodankalium beruht nach A. Rosenheim[6]) und M. Koss auf der Bildung eines Salzes mit fünfwertigem Molybdän, wobei die Rhodanwasserstoffsäure reduzierend wirkt. Bei nachfolgendem Zusatz von Pyridin entsteht Molybdänoxytrirhodanid-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2204. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 136. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 846 (1905). — [4]) Journ. Chem. Soc. London 89, 125. — [5]) Arch. d. Pharm. 244, 133. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 148.

pyridin, $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_2(SCN)_3$, in braunroten Nadeln vom Schmelzp. etwa 180°; bisweilen erscheinen statt dessen schwarze Kristalle, die nach dem Lösen in heißem Wasser in die braunroten Nadeln übergehen. Durch Rhodanwasserstoffsäure entsteht die saure Verbindung $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2(SCN)_5$ in schwarzen rhombischen Kristallen.

Beide Rhodanide liefern mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure hellgrüne Nadeln des Bromids, $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2Br_5 . 2H_2O$, aus dem beim Umkristallisieren aus Wasser $(C_5H_5N)HMo(OH)_2Br_4$ entsteht, rote prismatische Nadeln.

Cyankaliumlösung verwandelt das Rhodanid in das Cyanid, $K_5Mo(OH)_2(CN)_8$, goldgelbe Blättchen. Auch $K_3Mo(OH)_2(CN)_5$ wurde in Form von tiefblauen Nadeln isoliert.

Aus Lösungen von Kalium- oder Ammoniumquecksilberrhodanid erhielt E. Orlow[1]) durch Zusatz von Kobaltsalz prachtvoll blaue Kriställchen von $CoHg(CNS)_4$. Bei Anwesenheit von Nickelsalz entsteht ein blaugraues Pulver von $NiHg(CNS)_4 . Hg(CNS)_2$.

3. Doppeloxyde, Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze. Die Absorptionsspektra der roten Lösungen von Kalium- und Natriumferrat, sowie der aus Baryumferrat mit Salzsäure oder Salpetersäure erhaltenen Färbungen sind identisch und müssen nach E. Baschieri[2]) dem Anion FeO_4'' zugeschrieben werden.

Die Vorgänge beim Lösen von Cu und CuO in geschmolzenem Kaliumhydroxyd untersuchten G. Antonow[3]) und B. Malyschew.

Zur Charakteristik der Überchlorsäure fand D. Vorländer[4]) eine Lösung von N-Phenylakridin in 2 bis 3proz. Schwefelsäure geeignet. Noch bei Verdünnungen von 1 : 1000 scheiden sich gelbe Nadeln ab. Auch die Perchlorate von Diazo-benzol, -toluol, -naphtalin usw. sind, wie K. A. Hofmann[5]) und H. Arnoldi mitteilen, so schwer löslich, daß sie sowohl für Überchlorsäure als auch für Diazoniumsalze zum Nachweis dienen können. Allerdings macht die enorme Explosionsfähigkeit dieser Perchlorate entsprechende Vorsichtsmaßregeln nötig.

Die Kochpunkte und eutektischen Punkte von Baryumchlorat, -bromat und -jodat mit den Monohydraten als Bodenkörper bestimmten M. Trautz und A. Anschütz[6]).

Eine interessante Parallele zu den Silicowolframaten hat H. Copaux[7]) in den Silicomolybdaten gefunden. Die zugrunde liegende Säure $SiO_2 . 12MoO_3 . 2H_2O$ wird dargestellt durch Mischen heißer Lösungen von Ammonmolybdat und Natriumsilikat in dem

[1]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1411. — [2]) Gazz. chim. ital. 36, II, 282. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 884. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2713. — [5]) loc. cit. 3146. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 236. — [7]) Ann. Chim. Phys. [8] 7, 118.

der Formel entsprechenden Verhältnis, Übersättigen mit Schwefelsäure und Zusatz von Äther.

Die Säure $SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 H_2O + 31 H_2O$ kristallisiert quadratisch, fällt aus wässerigen Lösungen organische Basen ebenso vollständig wie die Kieselwolframsäure: Chinin 1:600000, Strychnin 1:150000, Cocaïn 1:150000, Morphin 1:15000, Pyridin 1:2500.

Das Kaliumsalz $SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 K_2O + 18 H_2O$ gleicht kristallographisch dem Quarz, dreht im festen Zustande die Polarisationsebene, nicht aber in Lösung. $SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 Na_2O + 14 H_2O$ triklin; $SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 Li_2O + 29 H_2O$, reguläre Oktaëder. $SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 BaO + 29 H_2O$, reguläre Oktaëder, kristallisiert mit $16 H_2O$ in monoklinen Kristallen, mit $21 H_2O$ in Rhomboëdern.

$SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 SrO + 26 H_2O$ rhomboëdrisch,
$SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 CaO + 31 H_2O$ reguläre Oktaëder,
$SiO_2 . 12 MoO_3 . 2 MgO + 31 H_2O$ reguläre Oktaëder.

Auch saure Salze und Salze mit Schwermetallen existieren.

Aus Kobaltacetat, K oder NH_4-Paramolybdat und Persulfat oder Hydroperoxyd haben C. Friedheim[1]) und F. Keller die folgenden kristallisierten Kobaltimolybdate erhalten:

$3 (NH_4)_2O . CoO . CoO_2 . 12 MoO_3 . 20 H_2O$, tafelförmige rhombische Kristalle.
$2 (NH_4)_2O . CoO . CoO_2 . 10 MoO_3 . 12 H_2O$, im durchfallenden Licht rötliche, im auffallenden schwarzgrüne Kristalle.
$3 K_2O . CoO . CoO_2 . 10 MoO_3\ 11 H_2O$, grünlichweißes mikrokristallinisches Pulver.
$3 K_2O . CoO . CoO_2 . 12 MoO_3\ 15 H_2O$, olivgrünes kristallines Pulver.

Auch entsprechende Baryumsalze wurden dargestellt.

Die Ursache der Violettfärbung des Ferriammonalauns ist nach Odin T. Christensen[2]) eine schwer zu entfernende Beimengung von Manganalaun (0,00077 Proz. Mn), während reiner Eisenalaun farblos ist.

Die Darstellung von Vanado-Ammonsulfat gelang T. F. Rutter[3]) durch elektrolytische Reduktion an Quecksilberkathoden. Das feste Doppelsalz, $VSO_4 (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O$, wirkt sehr kräftig reduzierend z. B. auch auf Halogensilber und Kupfersulfat.

Einwirkung von Schwefelsäure in der Hitze auf die Platin- und Iridiumsalze in Gegenwart von Ammoniumsulfat vgl. M. Delépine[4]).

Das von Lecoq de Boisbaudran beschriebene Doppelsalz $Ir_2(SO_4)_3 . 3 K_2SO_4$ hat M. Delépine[5]) in Form von blaugrünen, wohl hexagonalen Blättchen von der Zusammensetzung $Ir(SO_4K)_3 . H_2O$ erhalten. Die Schwefelsäure ist hierin komplex gebunden,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4301. — [2]) Kgl. Danske Vidske Selsk. Förh. 4, 173 (1906). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 230. — [4]) Compt. rend. 142, 631. — [5]) Ibid. 142, 1525.

da auf Zusatz von Baryumchlorid nicht Baryumsulfat, sondern ein blaugrüner Niederschlag gefällt wird, der das Iridium mitenthält.

Ausführliche Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen verdanken wir van 't Hoff[1]), so über Entstehung und Existenzgebiet von Polyhalit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_2 . 2H_2O$, Krugit, $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 . 2H_2O$, Anhydrit, Syngenit, Glauberit, Tachyhydrit, Boronatrocalcit, $NaCaB_5O_9 . 8H_2O$, Tricalciumpentaborat, $Ca_3B_{10}O_{18} . 9H_2O$, Pandermit, $Ca_8B_{20}O_{38} . 15H_2O$, Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$, und der entsprechenden Hydrate mit 7 und 9 Wasser.

Eine genaue Beschreibung der Borate der Alkalimetalle und des Ammoniums gab A. Atterberg[2]). Es wurden kristallisiert erhalten: $K_2O . B_2O_3 + 3H_2O$; $K_2O . 2B_2O_3 + 4H_2O$; $K_2O . 2B_2O_3 + 5^1/_2 H_2O$; $K_2O . 2B_2O_3 + 6H_2O$; $K_2O . 5B_2O_3 + 8H_2O$; $Na_2O . B_2O_3 + 4^1/_2 H_2O$; $Na_2O . B_2O_3 + 5^1/_2 H_2O$; $Na_2O . B_2O_3 + 8H_2O$; $Na_2O . 2B_2O_3 + 5H_2O$; $Na_2O . 2B_2O_3 + 10H_2O$; $Na_2O . 5B_2O_3 + 10H_2O$; $(NH_4)_2O . 5B_2O_3 . 8H_2O$.

Zur Darstellung der Thallidoppelsulfate: $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$; $Tl_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 8H_2O$; $Tl_2(SO_4)_3Rb_2SO_4 + 8H_2O$, leitet V. Fortine[3]) in eine wässerige Thalliumsulfatlösng Chlorgas bis zur Sättigung. Dann wird erwärmt, mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst und hierauf das Alkalisulfat zugesetzt.

Ähnlich dem dreiwertigen Titan bildet auch das Vanadinsesquioxyd komplexe Sulfate. A. Stähler[4]) und H. Wirthwein schieden die Vanadinsesquisulfatschwefelsäure, $V_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 12H_2O$, als grünes, seidenglänzendes Kristallmehl ab. Aus der Lösung dieser Säure in schwefelsäurehaltigem Wasser fällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 180° das wasserfreie Sulfat, $V_2(SO_4)_3$, als gelbes Kristallpulver aus. Auch die Salze $V_2(SO_4)_3 . SO_4(NH_4)_2 + 12H_2O$ und $V_2(SO_4)_3 . SO_4Rb_2 + 12H_2O$ wurden dargestellt.

Calciumstannisulfat, $Sn(SO_4)_2 . CaSO_4 . 3H_2O$ (reguläre Würfel), und die Analogen mit Strontium, Baryum, Blei an Stelle des Calciums entstehen beim Abrauchen von Orthozinnsäure und der betreffenden Sulfate mit Schwefelsäure. Da das Wasser sehr fest gebunden ist, leiten R. F. Weinland[5]) und H. Kühl die Strukturformeln ab $[Sn(SO_4H)_3(OH)_3]Me''$, wodurch eine auffällige Analogie mit den Stannaten: $[Sn(OH)_6]Me'_2$, deutlich wird.

Siegmund Metal[6]) hat über das Sulfat des Antimons und dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten berichtet. Er kühlte die

---

[1]) Sitzungsber. königl. preuß. Akademie Berlin 1906, S. 218, 412, 566; Chem. Centralbl. 1906, II, 814, 998 und 1714. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 367. — [3]) Gazz. chim. ital. 35, II, 450 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3978 (1905). — [5]) loc. cit., S. 2951. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 140.

heiße Lösung von Oxyd in konzentrierter Schwefelsäure ab, wobei sich lange Nadeln abschieden, welche nach dem Absaugen auf Ton und vorsichtiges Waschen mit Xylol reines Sulfat darstellten. Dieses bildet seidenglänzende, hygroskopische Nadeln und enthält 2,5 Mol. Wasser. Bei Gegenwart von Alkalisulfaten kristallisierten die Doppelsalze: $Na_2SO_4 . Sb_2(SO_4)_3$; $K_2SO_4 . Sb_2(SO_4)_3$; $(NH_4)_2SO_4 . Sb_2(SO_4)_3$.

Wasser zersetzt diese Verbindungen unter Abscheidung von basischem Sulfat.

Beim Eindampfen von Lösungen des Ferrisulfats in Schwefelsäure entsteht nach V. Komar[1]) das saure Salz $FeH(SO_4)_2 + 4 H_2O$ als weißer kristalliner Niederschlag; dieses Sulfat wird bei beginnender Glut vollständig in Eisenoxyd verwandelt, während Zinksulfat erst über 700° zerfällt, worauf sich eine Trennung von Zink und Eisen gründen läßt.

Atomgewichtsbestimmungen von seltenen Erden mit sehr kleinen Substanzmengen (5 bis 6 mg) führte O. Brill[2]) unter Benutzung eines regulierbaren elektrischen Ofens und einer Mikrowage aus. Danach werden die Sulfate von Yb, Er, Y, Sa, La bei 450° binnen 10 bis 15 Minuten mit normaler Zusammensetzung gewichtskonstant. Erst bei 600° beginnt Zersetzung unter Bildung basischer Sulfate, die bei 800° der Formel $Me_2O_3 . SO_3$ entsprechen. Bei 1100° hinterbleibt Oxyd. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen der internationalen Atomgewichtstabelle befriedigend überein.

Saures Samariumsulfat, $Sm(HSO_4)_3$, hinterbleibt nach C. Matignon[3]) beim Abrauchen mit Schwefelsäure bei 200° und kristallisiert aus einer Lösung des neutralen Sulfats in siedender Schwefelsäure beim Erkalten aus.

Von den Hydraten des Berylliumsulfats teilt M. L. Malvano[4]) nähere Einzelheiten mit. Das oktaëdrische Hexahydrat schmilzt bei 78,8°, sein kryohydratischer Punkt liegt bei — 30°. Das ähnlich kristallisierende Tetrahydrat kann neben dem Hexahydrat längere Zeit existieren, da die Löslichkeitsunterschiede gering sind. Sein kryohydratischer Punkt ist — 21°, die Umwandlung in das Bihydrat erfolgt bei 113,6°. Dieses geht bei 158° in das Monohydrat über, das erst bei etwa 220° allmählich wasserfrei wird.

Saure Natriumsulfate untersuchte J. d'Ans[5]). $Na_3H(SO_4)_2$, Trinatriumhydrosulfat, entsteht in Form von glänzenden Kristallen beim Eindampfen einer Lösung aus äquimolekularen Mengen von Na_2SO_4 und SO_4H_2. Zur Darstellung des Monohydrats, $Na_3H(SO_4)_2 . H_2O$, erwärmt man eine Lösung von 16,5 Proz. SO_4H_2 und 35 Proz.

[1]) Chem.-Ztg. 30, 15 und 31. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 47, 464. — [3]) Compt. rend. 141, 1230 (1905). — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, II, 502 (1905). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1534.

Na_2SO_4 auf 30° und setzt allmählich ein Gemisch von 10 g Na_2SO_4 und 2 ccm konzentrierter SO_4H_2 zu. Das Produkt besteht aus glänzenden rhombischen, langsam verwitternden Prismen.

Löst man metallisches Chrom bei Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nach Alfred Burger[1]) neben Chromosulfat stets eine je nach der Temperatur verschiedene Menge von Chromisalz. Das Chromosulfat läßt sich aber nicht wie das Chromochlorid durch wiederholtes Eindampfen in das entsprechende Chromisalz überführen, wie durch Messen des entwickelten Wasserstoffs festgestellt wurde.

Aus der eingehenden Untersuchung von G. Lunge[2]) und E. Beil über die Stickoxyde und über den Bleikammerprozeß seien die folgenden Hauptpunkte hervorgehoben. Die Oxydation von Stickoxyd, NO, durch gasförmigen Sauerstoff führt direkt zum Peroxyd nach der trimolekularen Gleichung $2NO + O_2 = N_2O_4$ $(2NO_2)$, ohne über die Zwischenstufe von N_2O_3 zu gehen. Die von Lunge 1885 aufgestellte Bleikammertheorie (Bildung von Nitrosylschwefelsäure) ist trotz der Einwendungen Raschigs im wesentlichen aufrecht zu erhalten, doch muß die Gesamtgleichung $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$ als kinetisch unhaltbar: Zusammentreffen von 6 Molekülen an einem Punkt! in Untergleichungen zerlegt werden. Als Zwischenstufe wird die blaue „Sulfonitronsäure", SO_4NH_2, eingeschaltet:

$$1.\quad SO_2 + NO_2 + H_2O = O{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2OH}$$

$$2.\ a)\quad \genfrac{}{}{0pt}{}{O{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2OH}}{O{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2OH}{OH}} + O = 2\,O{=}N{\lessdot}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2OH} = 2\,SO_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{ONO}$$

Nitrosylschwefelsäure

Daneben gilt auch

$$b)\quad 2SO_5NH_2 + NO_2 = 2SO_5NH + NO + H_2O.$$

Aus der Nitrosylschwefelsäure entsteht dann durch Einwirkung von Wasser die Schwefelsäure nach

$$3.\quad 2SO_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{ONO} + H_2O = 2SO_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + NO + NO_2.$$

Nebenbei kann auch die blaue Sulfonitronsäure direkt zerfallen nach: $SO_5NH_2 = NO + SO_4H_2$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4068. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 807.

Aus Stickoxyd und Sauerstoff entsteht dann wieder Stickstoffperoxyd. Dieses fängt unter 720 mm Druck fast genau bei + 20° zu sieden an, behält noch bei — 15° seine schwach gelbliche Farbe, die auch den festen Kristallen bei dieser Temperatur noch eigen ist.

Ein zum normalen hydroxylamindisulfonsauren Kalium: HON$(SO_3K)_2$, isomeres hydroxylamin iso disulfonsaures Salz: $KO.O_2S.NH.O.SO_2.OK$, entsteht nach F. Raschig[1]), wenn man das trisulfosaure Salz im doppelten Gewicht heißen Wasser löst, etwas Salzsäure zufügt und langsam erkalten läßt. Sonderbarerweise ist also bei dieser, durch die Säure bewirkten, teilweisen Hydrolyse die durch Vermittelung von Sauerstoff an Stickstoff gebundene Sulfogruppe widerstandsfähiger als die eine der beiden direkt am Stickstoff sitzenden Sulfogruppen des trisulfonsauren Salzes. Durch Bleidioxyd wird die neue Verbindung nicht gefärbt zum Unterschiede von dem längst bekannten Isomeren, das durch Bleidioxyd unter Blauviolettfärbung zum nitrosodisulfonsauren Salz wird. Durch erneute Einwirkung von Säure entsteht die freie Hydroxylaminisomonosulfosäure, $HO.SO_2.ONH_2$, die als Amid der Caroschen Säure, $HO.SO_2.O.OH$, mit Salzsäure-Jodkalium im entsprechenden Sinne reagiert, durch starke Salzsäure allein aber in Hydroxylamin und Schwefelsäure gespalten wird.

Das leicht zugängliche Natriumhydrosulfit empfiehlt H. Franzen[2]) zur gasanalytischen Sauerstoffbestimmung. Da die Reaktion nach der Gleichung verläuft:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O = 2\,NaHSO_3,$$

absorbiert 1 g $Na_2S_2O_4$ etwa 64 ccm Sauerstoff.

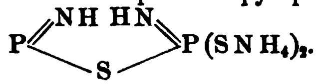
Benzylchlorid in alkalischer Lösung ist nach E. Fromm[3]) und J. de Seixas Palma ein treffliches Mittel zur Aufklärung der Struktur der Schwefeloxyde. Eine heiße alkalische Lösung des Natriumhydrosulfits verhält sich gemäß der Formel

$$\begin{array}{c}Na.S.O.SNa\\ \;\;\|\;\;\;\;\;\;\|\!|\!|\\ \;\;O\;\;\;\;\;\;O_2\end{array}$$

wie schwefligsaures und sulfoxylsaures Salz, die dann nach den folgenden Gleichungen sich umsetzen: $Na_2SO_3 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_3Na + NaCl$; $Na_2SO_2 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_2Na + NaCl$; $C_7H_7SO_2Na + ClC_7H_7 = C_7H_7.SO_2.C_7H_7 + NaCl$, d. h. unter Bildung von Sulfon und sulfonsaurem Salz. Das sulfoxylsaure Zink, $ZnSO_2$, entsteht neben Chlorzink aus Zinkstaub und Sulfurylchlorid in absolut ätherischer Lösung und liefert mit Benzylchlorid-Natronlauge gleichfalls Sulfon. Die Bildung von Kaliumsulfoxyd, K_2SO, konnte trotz mannigfacher Versuche nicht erreicht werden. Aus Kalilauge,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 245. — [2]) Ibid., S. 2069. — [3]) Ibid., S. 3317.

Schwefel und Benzylchlorid entstand unter anderem auch Benzoësäure, was darauf schließen läßt, daß das primär wohl anzunehmende Sulfoxyd, K_2SO, oxydierend wirkt.

Die Reaktion zwischen Phosphorpentasulfid und wasserfreiem Ammoniak wurde von A. Stock[1]) gemeinsam mit B. Hoffmann, F. Müller, H. von Schönthan und H. Küchler gründlich studiert. Bei niederer Temperatur liefert gasförmiges Ammoniak gelbes Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat, $P_2S_5 . 6NH_3$ = I. $(NH_4S)_2$ =  Diese Verbindung entsteht auch bei schnellem Verdampfen der Lösung von Phosphorpentasulfid in flüssigem Ammoniak, wogegen nach längerem Stehen Triammoniumimidotrithiophosphat, II. $NH:P(SNH_4)_3$, auskristallisiert. Aus dem Filtrat hiervon wurde Diammoniumnitrilodithiophosphat, III. $N\equiv P(SNH_4)_2$, gewonnen. Aus II. kann durch Natriumäthylat das Dinatriumsalz, $NHP(SNa)_2SH$, entstehen und durch Schütteln mit wasserhaltigem Äther das Triammoniumtrithio-o-phosphat, $O:P(SNH_4)_3$, die dann mit Blei und Baryumsalzen umgesetzt werden können.

Die freie Imidotrithiophosphorsäure, $NH:P(SH)_3$, entsteht aus ihrem Ammonsalz II. durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom, nachdem schon beim Verweilen über Schwefelsäure die sauren Salze gebildet wurden. Mit wasserfreiem flüssigen Chlorwasserstoff vereinigt sie sich zu einem weißen Chlorhydrat, $HCl(NH)P(SH)_3$.

Selensäure kann im Vakuum des Kathodenlichtes nach M. Stoecker und F. Krafft[2]) gut destilliert werden: Siedep. 172°. Schmelzpunkt der kristallinisch erstarrten Säure = 61 bis 62°. Die Phenylselenosäure, $C_6H_5 . SeO_2 . OH$, entsteht aus Diphenyldiselenid, $C_6H_5Se_2C_6H_5$, durch Oxydieren mit Chlorwasser; ihr Silber- und ihr Baryumsalz kristallisieren gut, die freie Säure ist eine sehr hygroskopische kristalline Masse, die bei 180° verpufft. Oxydiert man das Diphenyldiselenid mit starker Salpetersäure, so kristallisiert Phenylselenoniumnitrat, $C_6H_5 . Se(OH)_2 . NO_3$, in Nadeln, die bei 112° schmelzen und darüber hinaus verpuffen. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung dieses Nitrats fällt Silbernitrat das Silbersalz der phenylselenigen Säure, $C_6H_5SeO . OAg$, als kristallinen Niederschlag. Das Baryumsalz, $(C_6H_5SeO_2)_2Ba$, kristallisiert in Blättchen. Die freie Säure kristallisiert als Hydrat, $C_6H_5 . SeO_2H + H_2O$, das unter 15 mm Druck bei 100° die wasserfreie Säure liefert. In wässeriger Lösung wird die phenylselenige Säure reduziert durch Zink und Salzsäure zum Phenylselenhydrat, $C_6H_5 . SeH$, vom Siedepunkt 183°, das sich an der Luft wieder zum Diselenid oxydiert.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1967. — [2]) Ibid., S. 2197.

Ein saures Hydrazinseleniat stellten Enrico Rimini[1]) und Giovanni Malagnini dar.

Die neutralen Ester der phosphorigen Säure, aus Natriumalkoholat und Phosphortrichlorid erhalten, verbinden sich nach A. Arbusow[2]) leicht mit Cuprohalogeniden zu sehr charakteristischen Körpern von der allgemeinen Formel: $CuXP(OR)_3$, während die vom fünfwertigen Phosphor abzuleitenden sauren Ester, z. B. dialkylphosphorige Säure, $P(OR)_2OH$, Cuprosalze nicht addieren.

Verbindungen tertiärer Phosphinoxyde mit Säuren und Salzen untersuchten R. H. Pickard[3]) und J. Kenyon. Danach verhalten sich die Oxyde R_3PO als sehr schwache Basen, deren Salze durch Wasser fast vollständig hydrolysiert werden.

Das aus einer Lösung von Magnesiumbicarbonat unter 80° sich abscheidende sogenannte normale Carbonat, $MgCO_3 . 3H_2O$, ist nach W. A. Davis[4]) aufzufassen als $HOMgCO_3H . 2H_2O$ und durch einfache Hydrolyse nach der Gleichung $Mg(CO_3H)_2 + H_2O = MgOHCO_3H + H_2CO_3$ entstanden. Gemischt mit dem schon bei 100° entstehenden Anhydrid, $HOMgCO_3H$, und mit Hydroxyd findet sich dieses Hydroxydcarbonat, $HOMgCO_3H . 2H_2O$, in allen basischen Magnesiumcarbonaten, indem auch die Einwirkung von Alkalicarbonat auf Magnesiumsalze zuerst Dicarbonat liefert: $MgSO_4 + 2K_2CO_3 = Mg(CO_3K)_2 + K_2SO_4$, das dann hydrolytisch zerfällt.

Doppelverbindungen von Bleihalogenid und Bleiacetat, z. B. $(PbJ . C_2H_3O_2)_5 . Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $PbCl . C_2H_3O_2 . Pb(C_2H_3O_2)_2$, untersuchten J. White[5]) und J. Nelson.

Interessante Verbindungen mit dreiwertigem Gold hat F. Weigand[6]) dargestellt, indem er die durch Fällen von Goldchloridlösungen mit Erdalkalihydroxyden entstandenen Niederschläge mit heißer Essigsäure behandelte. Aus den hellgrünen Filtraten schieden sich beim Erkalten glänzende Kristalle aus: $Ba(C_2H_3O_2)_2 . Au_2(C_2H_3O_2)_6$; $Sr(C_2H_3O_2)_2 . 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$ und analog zusammengesetzte Salze mit Calcium-, Magnesium- und Bleioxyd. Fällt man Goldchlorid mit überschüssigem Ätzbaryt, so erhält man aus dem Filtrat gelbgrüne Kristalle: $Ba\!<\!\begin{matrix}O-AuO\\O-AuO\end{matrix} + 5H_2O$, die sich in Wasser nur wenig, aber mit stark alkalischer Reaktion auflösen.

Schweinfurter Grün und seine Analogen mit Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure an Stelle von Essigsäure sind nach

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 561. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 293; Chem. Centralbl. 1906, II, S. 751. — [3]) Proc. Chem. Soc. 22, 42. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 788. — [5]) Amer. Chem. Journ. 35, 217 und 227. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 139 (1906).

S. Avery[1]) Verbindungen von Kupfermetaarsenit mit einem Kupfersalz der betreffenden Säure im Verhältnis von 3:1 und 2:1, also $3\,CuAs_2O_4 . Cu\,acid_2$ und $2\,CuAs_2O_4 . Cu\,acid_2$.

Aus Lösungen von Wismutnitrat in Mannit, Dulcit und Sorbit stellten L. Vanino[2]) und F. Hartl zahlreiche Salze mit organischen und anorganischen Säuren dar, von denen wir erwähnen das Phosphit, $(PO_3H)_3Bi_2 . 3\,H_2O$, weiße vierseitige beständige Nadeln, Borat, $BO_3Bi . 2\,H_2O$, weißer körniger Niederschlag, beständig gegen Lauge und Jodkalium.

Wismuttartrate und Alkaliwismuttartrate stellten A. Rosenheim[3]) und W. Vogelsang dar: $Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 . 2\,H_2O$; $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 . 5\,H_2O$; $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$: Triwismutylkaliumtartrat. Auch Wismutrhodanide wurden erhalten: $Bi(OH)(SCN)_2 . 5\,H_2O$; $Bi(SCN)_3 . 14\,H_2O$; $Na_3Bi(SCN)_6$, tiefrote Prismen, und $(NH_4)_3Bi(SCN)_6 . 5\,H_2O$, ziegelrote Schuppen.

Der Einfluß von Molybdän- und Wolframsäure auf die optische Drehung von Tartraten ist von H. Grossmann[4]) und H. Pötter genau untersucht und dabei die Existenz folgender Moleküle nachgewiesen worden: $Na_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$; $Na_2(WO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$; $MoO_2(C_4H_4O_6K_2)_2$; $WO_2(C_4H_4O_6Na_2)_2$; $C_4H_4O_6(MoO_2 . ONa)_2$.

4. Peroxyde. Die Verkettung zweier Sauerstoffatome im Gasmolekül erklärt den von Manchot[5]) und Herzog bei der Autoxydation organischer Hydroverbindungen, z. B. Indigoweiß, beobachteten Reaktionsverlauf: $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$, also das Auftreten von Hydroperoxyd. Stickoxyd aber kann kein Hydroperoxyd liefern, wenn es auf Indigoweiß oxydierend wirkt. Es entsteht in diesem Falle quantitativ Stickoxydul: $RH_2 + 2\,NO = R + H_2O + N_2O$.

Eine einfache Sauerstoffübertragung durch brennendes Kalium auf metallisches Nickel und auf Kobaltoxyd beobachteten K. A. Hofmann[6]) und H. Hiendlmaier. Das zuerst gebildete K_2O_4 vereinigt sich mit dem Nickel zu dem Nickelo-Nickelit, $NiO_2 . NiO . K_2O$, aus dem durch langsamen Zutritt von Wasserdampf das Hydrat, $NiO_2 . NiO . 2\,H_2O$, hervorgeht. Beide Stoffe erscheinen in Form von rabenschwarzen langen Prismen und üben kräftige Oxydationswirkungen aus. Das in sechsseitigen glänzend schwarzen Tafeln kristallisierende Kobaltokobaltit entspricht der Formel $CoO . 2\,CoO_2 . 2\,H_2O$.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1155. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 74, 142. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 205 (1906). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3874 (1905) und Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 577. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 316, 331 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3510. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3184.

Quecksilberperoxyd von der wahrscheinlichen Zusammensetzung HgO_2 stellten G. Bredig[1]) und A. v. Antropow aus rotem HgO und 30proz. Hydroperoxyd als tief rotbraunen, leicht zersetzlichen und explodierbaren Körper dar.

Erdalkalien und deren Peroxyde: R. v. Foregger und H. Philipp[2]).

Neue Vertreter der Klasse der Persalze stellte E. Piñerua Alvarez[3]) dar, nämlich: Kaliumpernitrat, KNO_4, Natriumperphosphat, $NaPO_4$, Natriumperarseniat, $NaAsO_4$, und Natriumperwolframat, $NaWO_4$. Diese Salze entstehen durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die entsprechenden einfachen Salze und sind Derivate des Hydroperoxyds.

Ernst H. Riesenfeld[4]) hat die elektrolytische Oxydation von Chromsäure zu Überchromsäuren versucht, die entstehenden Oxydationsprodukte sind aber äußerst unbeständig.

5. Hydrate. Außer den bekannten Hydraten des Baryumhydroxyds: $Ba(OH)_2 + 16\,H_2O$, $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$, $Ba(OH)_2 + H_2O$, existiert nach O. Bauer[5]) noch das Hydrat, $Ba(OH)_2 + 3\,H_2O$. Dieses gewinnt man durch Schmelzen von $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ bei 108,5° und darauffolgende langsame Abkühlung. Die Kristalle sind rhombisch, besitzen die Härte 2,5 und gehen in trockener Luft in das Hydrat, $Ba(OH)_2 + H_2O$, über.

Beziehungen zwischen Hydratwasser und Dichte von Gips ermittelte A. Moye[6]). Danach nimmt beim Entwässern die Dichte zu bis zu dem Werte 2,75 (entsprechend dem Halbhydrat $CaSO_4\ {}^1/_2\,H_2O$), dann sinkt die Dichte bis 2,44 bei 0,5 Proz. Hydratwasser und geht bei vollständiger Entwässerung auf 2,86 hinauf. Der Körper mit der minimalen Dichte 2,44 ist der lösliche Anhydrid, der durch feuchte Luft zum Halbhydrat wird.

Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten (Penta-, Hexa- und Oktohydrat) des Uranosulfats berichten G. Giolitti und G. Libori[7]). Sie haben auch drei basische Sulfate dargestellt: $3\,UOSO_4 . U(SO_4)_2 . 10\,H_2O$; $3\,UOSO_4 . U(SO_4)_2 . 20\,H_2O$; $3\,UOSO_4 . U(SO_4)_2 . 32\,H_2O$.

Hydratisomere Chromisalze untersuchten A. Werner[8]) und A. Gubser, sowie P. Pfeiffer[9]) und M. Tapuach. Danach erhält man ein grünes Dekahydrat des Chromchlorids $CrCl_3 + 10\,H_2O$ aus dem bekannten Hexahydrat durch Lösen im halben Gewicht Wasser von 30°, Filtrieren und Abkühlen in Kältemischung. In diesem grünen Dekahydrat sind ebenso wie im grünen Hexahydrat

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 581. — [2]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1598. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 11, 401. — [4]) Sonderabdruck d. Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. 17, 1. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 47, 401 (1905). — [6]) Chem-Ztg. 30, 544. — [7]) Gazz. chim. ital. 36, II, 443. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1823. — [9]) Ibid. 39, 1879.

zwei Chlor in direkter Bindung zum Chrom und ein Chlor in indirekter vorhanden. Für das Hexahydrat läßt sich die Formel $\left[\begin{matrix}OH_2.Cl\\OH_2.Cl\end{matrix}:Cr(OH_2)_4\right]Cl$ ableiten; für das Dekahydrat folgt unter Annahme von Doppelwassermolekülen die analoge Konstitution $\left[\begin{matrix}OH_2.Cl\\OH_2.Cl\end{matrix}:Cr(O_2H_4)_4\right]Cl$, in der die Leichtigkeit, mit der beide Hydrate ineinander übergehen und die in beiden gleicherweise vorhandene Ersetzbarkeit von zwei Wasser durch zwei Chlorcalciummoleküle zum Ausdruck kommt.

Das violettrote, schon früher[1]) beschriebene Salz, $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3 . 2H_2O$, liefert bei 80° eine grüne Masse, aus der durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure grüne Nadeln eines isomeren Salzes erhalten wurden. Das violettrote Salz verliert im Vakuum über P_2O_5 2 Mol. Wasser und enthält drei bewegliche Bromatome, während das grüne Isomere 4 Mol. Wasser verliert und nur ein Brom als Ion austreten läßt. Danach kommt dem grünen Salz die Konstitution $[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br . 4H_2O$ zu. Diese Hydratisomerie entspricht dem von Werner und Gubser am graublauen und grünen Chrombromidhydrat, $[Cr(OH_2)_6]Br_3$ und $[Cr(OH_2)_4Br_2]Br . 2H_2O$, konstatierten Fall.

Entzieht man solchen Bromiden oder Chloriden durch Ammoniak Säure, so gelangt man zu eigentümlichen Basen[2]), wie z. B. aus $Py_2H_2OCr(OH_2)_3Cl_3$ zu $Py_2H_2OCr\begin{matrix}OH_2Cl\\(OH)_2\end{matrix}$, deren Hydroxylgruppen unter Anlagerung von Salzsäure, also nicht unter Wasseraustritt die Ausgangsmaterialien zurückbilden. Solche Cr-Hydroxylgruppen verhalten sich also analog dem Ammoniak und bilden Oxoniumsalze.

F. Jost[3]) zeigt durch kryoskopische Bestimmungen, daß das grüne Chromichlorid beim Lösen in Methylalkohol in 8, das violette in 4 bis 5 osmotisch wirksame Bruchstücke zerfällt, wodurch nachgewiesen werden soll, daß das Wasser in beiden Salzen verschieden gebunden ist.

Violette Chromisulfate untersuchten R. F. Weinland[4]) und R. Krebs: $Cr_2(SO_4)_3 . 17H_2O$, flache violette Nadeln; $Cr_2(SO_4)_3 . SO_4H_2 . 16H_2O$, vierseitige violette Säulen. $Cr_2(SO_4)_3 . SO_4H_2 . 24H_2O$, lange rechtwinkelig abgeschnittene Tafeln, die im Vakuum über SO_4H_2 8 Mol. Wasser verlieren. $Cr_2(SO_4)_3 . 2H_2SO_4 . 18H_2O$, vierseitige Blättchen. $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 16H_2O$, aus dem violetten Salz bei 100°, grün.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 401. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1864. — [3]) Ibid. 39, 4327. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 157.

Aus den gemischten Lösungen von violettem Chromisulfat: Komplex $[Cr(H_2O)_6]$, und grünem Chromichlorid: Komplex $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, scheidet sich nach A. Werner[1]) und R. Huber auf Zusatz von Schwefelsäure ein grünes Salz in körnig-sandigen Kristallen ab, dem die Konstitutionsformel: $Cr(OH_2)_6(SO_4)_2\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2(OH_2)_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right]$ zukommt.

Analog fällt aus einem Lösungsgemisch von Aluminiumsulfat und grünem Chromchlorid bei Zusatz von Schwefelsäure das hellgrüne Salz: $[Al(OH_2)_6](SO_4)_2\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right] + 2\,H_2O$, nieder.

Das von Recoura aus violettem Chromsulfat und rauchender Salzsäure dargestellte Chlorochromsulfat hat gleichfalls die Konstitution $Cr(OH_2)_6(SO_4)_2\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2(OH_2)_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right]$ und gibt ebenso mit Baryumchlorid, nicht aber mit Silbernitrat, Anionenreaktion, fällt aber aus wässeriger Lösung durch Schwefelsäure nicht in körnigen, sondern in weichen, blätterigen Kristallen aus, ein Unterschied, der sich auch bei wiederholtem Lösen und Fällen zeigt und möglicherweise auf stereochemischen Verhältnissen beruht.

Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate untersuchte J. Olie[2]). Danach ist von 0° bis zum Schmelzpunkt das grüne Chlorid die einzige stabile, feste Phase, und das violette Chlorid kann nur dann erhalten werden, wenn die Bedingungen eine so schnelle Ausfällung herbeiführen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit dagegen gering ist.

Über die Konstitution der Chromsulfate berichtet A. Colson[3]).

Im Verlauf seiner umfassenden Untersuchungen über die Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums erhielt B. Menschutkin[4]) folgende kristallinische Additionsverbindungen:

Verbindung	F	
$MgBr_2 . 3\,C_6H_5 . CHO$	F 159°	weiße, zerfließliche Blätter
$MgJ_2 . 3\,C_6H_5 . CHO$	F 139°	
$MgBr_2 . 3\,CH_3 . CO . CH_3$	F 92°	sehr zerfließlich
$MgJ_2 . 6\,CH_3 . CO . CH_3$	F 106,5°	
$MgBr_2 . 3\,CH_3 . CHO$	F 80°	
$MgBr_2 . 2\,CH_2(OCH_3)_2$	F 112°	

Ferner Verbindungen des Magnesiumbromids und -Jodids mit 6, 4, 2 Molekülen Anilin oder Phenylhydrazin. Auch analoge Verbindungen mit 6 und 4 Molekülen Harnstoff und Urethan wurden dargestellt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 329. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 29. — [3]) Compt. rend. **142**, 404. — [4]) Iswestija d. Petersb. pol. Inst. **6**, 39 (1906).

Auch die molekularen Verbindungen von Chlorcalcium mit Methyl-Äthylalkohol und mit Essigsäure untersuchte B. Menschutkin[1]). Danach zeigt das System $CaCl_2 + CH_3OH$ auffallende Ähnlichkeit mit dem von Roozeboom untersuchten $CaCl_2 + H_2O$. Zunächst tritt $CaCl_2 . 4\,CH_3OH$ auf, das bei 55° übergeht in $CaCl_2 . 3\,CH_3OH$ mit dem Schmelzp. 178°. Mit Äthylalkohol existiert nur eine Verbindung $CaCl_2 . 3\,C_2H_5OH$ vom Schmelzp. 97°, mit Eisessig nur $CaCl_2 . 4\,CH_3CO_2H$ vom Schmelzp. 73°.

6. Ammoniakverbindungen. Aus Metallsäureanhydriden und trockenem Ammoniak stellten A. Rosenheim[2]) und F. Jacobsen dar die Verbindungen: $CrO_3 . 3\,NH_3$; $MO_3 . 3\,NH_3$; $WO_3 . 3\,NH_3$; $As_2O_5 . 3\,NH_3$, die anscheinend als Ammoniumsalze der betreffenden Iminosäuren zu betrachten sind.

Flüssiges Ammoniak verbindet sich nach Ferdinand Meyer[3]) mit den Goldhalogenüren zu $AuCl . 12\,NH_3$, $AuJ . 6\,NH_3$, und bei mittlerer Temperatur zu $AuCl . 3\,NH_3$, $AuBr . 2\,NH_3$ und $AuJ . NH_3$.

Zu dem schon früher beschriebenen Chromtetroxydtriammin, $(NH_3)3\,CrO_4$, existieren nach K. A. Hofmann[4]) und H. Hiendlmaier sehr gut kristallisierende und leicht zugängliche Analoge mit Äthylendiamin: $C_2H_8N_2 . 2\,H_2O . CrO_4$ und $C_6H_{12}N_4 . CrO_4$.

Das von O. F. Wiede aus der blauen Überchromsäure-Ätherlösung zuerst isolierte und dann durch K. A. Hofmann aus ammoniakalischer Chromatlösung und Hydroperoxyd leicht zugänglich gemachte Chromtetroxydtriammin, $(NH_3)_3\,Cr{\overset{/\!\!/O}{=O}}_{\searrow O_2}$, verwendete A. Werner[5]) zur Darstellung der Triamminchromisalze: $[Cl_2\,Cr\,OH_2\,(NH_3)_3]\,Cl$ (I), federartig gestreifte Kristallaggregate von rötlich brauner Farbe, die gepulvert oder gelöst grünblau erscheinen (analog dem Dichlorochlorid des Kobaltammins). Sulfat und Nitrat enthalten noch 2 Cl im Komplex und sind stahlblau gefärbt. Das basische Triaquotriamminchromijodid, $[Cr\,(OH_2)_3\,(NH_3)_3]\,OHJ_2$, von blaß bläulichroter Farbe und das bräunlichrote Bromid, $[Cr(OH_2)_3\,(NH_3)_3]\,Br_3$, gehen durch starke Salzsäure unter Wasserentzug und dadurch bewirkten Funktionswechsel von zwei Halogenatomen in das Salz I zurück.

Von pyridin- und chinolinhaltigen Kupfersalzen isolierten P. Pfeiffer[6]) und V. Pimmer: $Cu(NO_3)_2 . 4\,Py$, ein blauviolettes Salz, das an freier Luft übergeht in $Cu(NO_3)_2 . 2\,Py$, hellblaue Kristalle, Schmelzp. 155°; $Cu(NO_3)_2 . 3\,Py$; $Cu(NO_3)_2 . 6\,Py$, oktaëdrische kobaltblaue Kristalle, die an der Luft zunächst $Cu(NO_3)_2 . 4\,Py$

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1716. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 297. — [3]) Compt. rend. 143, 280. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3181. — [5]) Ibid. 39, 2656. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 98 (1905).

liefern; $Cu(NO_3)_2 . 2 Py . 2 H_2O$, große blaue Tafeln; $Cu(NO_3)_2 . 6 Py . 3 H_2O$, tiefblaue Kriställchen; $Cu(NO_3)_2 . 2 Ch$, indigoblaues Pulver; $CuBr_2 . 2 Py$ grüne Nädelchen, Schmelzp. 145°; $CuBr_2 . 6 Py$, blaue kristalline Masse; $CuBr_4 . (HPy)_2$, rotschwarze, monokline Nadeln; $CuBr_4(HCh)_2 + 3 H_2O$, schwarze Blättchen.

Transdichlordi-en[1])-kobalthexachlorostibanat, $[Co en_2Cl_2][SbCl_6]$, stellten P. Pfeiffer[2]) und M. Tapuach als grünes kristallines Pulver aus dem Transdichlorodi-en-kobaltchlorid und Antimonpentachlorid dar. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich und liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimonpentasulfid und eine grüne Lösung, aus der durch Jodkalium oder Salpetersäure die entsprechenden Transdichlor-(Praseo-)salze gefällt werden. Cisdichlorodi-en-chromhexachlorostibanat, $[Cr en_2 Cl_2] [Sb Cl_6]$, ist ein violettes mikrokristallines Pulver, das nach der Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine violette Lösung von Cisdichlorosalz liefert.

Dichlorotetrapyridinkobaltsalze erhielten A. Werner[3]) und R. Feenstra durch Oxydation pyridinhaltiger wässeriger Kobaltchlorürlösungen beim Einleiten von Chlor oder aus dem Ammoniumtetranitrodiaminkobaltiat über das Bisulfat, $[Cl_2Co(OH_2)_2(NH_3)_2] SO_4H$, durch Einwirkung von wässerigem Pyridin. Die Verbindung $[Cl_2CoPy_4] Cl + 6 H_2O$ bildet grüne blätterige Kristalle, die beim Trocknen das Kristallwasser verlieren und dann blaugrün erscheinen. Ähnliche Färbungen zeigen auch die durch Ersatz des extraradikalen Chlors gegen andere Säurereste erzielten Derivate.

Aus dem Erdmannschen Salz $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ stellten A. Werner[4]) und A. Grün durch Einwirkung von Äthylendiamin Trinitroäthylendiaminaminkobalt $[(en)(H_3N) Co(NO_2)_3]$ in dimorpher Form dar. Durch rauchende Salzsäure entsteht daraus $[Cl_2 Co (OH_2) (NH_3)(en)]Cl$ in grünschwarzen Nadeln; dieses liefert nach dem Lösen in Wasser und Fällen mit Oxalsäure $[ClCo(OH_2)_2(NH_3)en] : C_2O_4$. Außerdem existieren noch Derivate, die an Stelle von Chlor Brom enthalten.

Aus dem Dichloroaquotriaminkobaltchlorid erhielten A. Werner[5]) und R. Feenstra durch wässerige Pyridinlösung bei 80° das gelbe Iminodipyridinooktammindikobaltbromid, das sich der Farbe nach den Hexamminsalzen anreiht.

Das saure Chloropentamminkobaltisulfat besitzt nach H. Biltz[6]) und E. Alefeld die der Formel $([CoCl(NH_3)_5] SO_4H)_2 SO_4$ entsprechende Zusammensetzung. Das gesamte Chlor ist komplex gebunden und fällt deshalb auf Zusatz von Silbernitrat erst beim Kochen allmählich aus.

---

1) en bedeutet Äthylendiamin. — 2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 437. — 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1538. — 4) Ibid. 38, 4033 (1905). — 5) Ibid. 38, 923. — 6) Ibid. 39, 3371.

Aus Kobaltpentammin- und Hexamminchlorid entsteht nach H. Franzen[1]) und O. v. Mayer beim Erhitzen mit Hydrazinhydratlösung das Kobaltochloriddihydrazin, $CoCl_2(N_2H_4)_2$, als rosenrotes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. In ähnlicher Weise konnten das entsprechende Bromid und Oxalat erhalten werden.

Einen merkwürdigen, bis jetzt noch nicht aufgeklärten Isomeriefall entdeckten S. M. Jörgensen[2]) und S. P. L. Sörensen. Während nämlich aus Platodiamminchlorid durch Zusatz von Kaliumplatinchlorür das grüne Salz von Magnus, $Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$, entsteht, genügt die Gegenwart von etwas freiem Ammoniak und von Kaliumplatinichlorid, um die Ausscheidung eines roten Salzes zu bewirken, das die gleiche Zusammensetzung zeigt wie das grüne Salz von Magnus.

Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid, $C_2H_4:(Cl.NH_2.Pt.C_2H_4Cl)_2$, und Analoge zu Peyrones Chlorid und Reisets Chlorid untersuchte S. M. Jörgensen[3]). Er kommt zu dem Schluß, daß diesen letzteren die Formeln $ClNH_3PtNH_3Cl$ bzw. $Cl.Pt.NH_3.NH_3.Cl$ zuerteilt werden müßten.

Palladichlorhydrate von Pyridin, o-Phenylpyridin, Chinolin, α-Methylchinolin, o-Phenylchinolin und Benzolthiazol erhielt R. Möhlau[4]).

Zahlreiche Verbindungen von Pallado- und Palladisalzen mit Äthylen- und Propylendiamin sowie mit aromatischen Basen stellten A. Gutbier[5]), A. Krell und M. Woernle dar. Im einfachsten Falle entstehen Ammine der Formel $PdenX_2$, dann die Doppelsalze $Pden_2X_2.PdX_2$ und schließlich nach dem Auflösen in starken Halogenwasserstoffsäuren die Halogenosalze $PtX_2.enH_2X_2$.

Zahlreiche Oxalato- und Cyanoamine von Chrom und Kobalt stellte P. Pfeiffer[6]) in Gemeinschaft mit J. Basci, A. Trieschmann und Th. Gassmann dar, nämlich ammoniakhaltige Oxalatosalze: $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, dunkelgrüne Blättchen. $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, grüne blätterige Kristalle. $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, braune Blättchen. $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] + 3H_2O$, grünes Kristallpulver. Auch analoge Verbindungen mit Äthylendiamin statt Ammoniak wurden erhalten, ferner die einfachen Salze von Triäthylendiaminkobalt, z. B. $[Coen_3]Br_3 + 3H_2O$, gelbe Nadeln usw., und die entsprechenden propylendiaminhaltigen Verbindungen. Durch Vereinigung von Chrom und Kobaltamminen bzw. Äthylendiaminen mit den Cyanwasserstoffsäuren dieser Elemente entsteht gleichfalls eine bunte Reihe von Doppelkomplexen mit zahlreichen Isomeriefällen, wie z. B. $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$, gelbe Nadeln, und $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$, lachsfarbene Nädelchen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3377. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 441. — [3]) Ibid. 48, 374. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 861. — [5]) Ibid. 39, 616, 2716, 4134. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 346, 28 (1906).

Die Umsetzung von violettem Kalium- und Natriumchromrhodanid, $[Cr(SCN)_6]Me_3$, mit Pyridin untersuchten P. Pfeiffer[1]) und W. Osann. Die so entstehenden roten Salze sind Tetrarhodanatodipyridinchromiate, $[CrPy_2(SCN)_4]Me_1$, die durch Chlor in Tetraquodipyridinchromchlorid, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3$, übergehen, sich also ähnlich verhalten wie die betreffenden lange bekannten Amine: $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]Me_1$. Läßt man Pyridin in großen Mengen einwirken, so entstehen tiefrote Prismen von der Zusammensetzung $Cr(SCN)_3 + SCNHPy + 3Py$, die bei 100° Pyridin verlieren und das Salz $[CrPy_2(SCN)_4]HPy$ zurücklassen. Das anfängliche pyridinreichere Präparat ist wahrscheinlich im Sinne der Formel $[CrPy_2(SCN)_4]HPy_2$ zu deuten und den anomalen Ammoniumsalzen vom Schema $XH(NH_3)_2$ zu vergleichen. Wie nun hier der Säurewasserstoff abnorme Anlagerung verursacht, so kann auch das Alkalimetall der Salze, $[CoPy_2(SCN)_4]K(Na)$, noch 4 Pyridin aufnehmen.

Zur Ergänzung der den Übergang zwischen Hexamminchromsalzen und Hexarhodanatochromiaten vermittelnden Tetrarhodanatodiamminchromiate stellten A. Werner[2]) und J. v. Halban die Mono- und Dirhodanatosalze dar: $[Cr(SCN)(NH_3)_5]SCN_2$(I), rotbraun, das zugehörige Nitrat hellorangefarben, das Bichromat citronengelb, Chlorid und Bromid dunkelorangefarben. Aus dem Rhodanid I entsteht durch Erhitzen auf 140° Di- und Trirhodanatochromammin, z. B. $[Cr(SCN)_2(NH_3)_4]Cl$ und $Cr(SCN)_3(NH_3)_3$. Rauchende Salpetersäure verbrennt die Rhodangruppen und setzt an deren Stelle die Nitratogruppe NO_3.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf Chromorhodanid-Rhodanammon in Amylalkohol und nachfolgenden Zusatz von Ammoniak erhielten J. Sand[3]) und O. Burger eine lockere Ammoniakverbindung, $(SCN)_2Cr{-}O{-}Cr(SCN)_2 + 4NH_3$: glänzende, violettrote Nadeln, die in salzsaurer Lösung das oxydische Radikal $[Cr_2(SCN)_4O]$ als binären Elektrolyt enthalten und demgemäß mit Ammoniak wieder zurückgebildet werden und durch Pyridin in das Additionsprodukt $(SCN)_2Cr{-}O{-}Cr(SCN)_2 + 4Py$, grauviolette Kristalle, übergehen.

In Gegenwart von Basen wie Pyridin wirkt Stickoxyd auf die blaue amylalkoholische Chromoammonrhodanidlösung gleichfalls nur oxydierend: $[Cr_2(SCN)_4Py_2]HPy$ bildet zu hexagonalen Sternchen vereinte rote Nadeln, die durch rauchende Salzsäure erst bei 150° in grünes Chromisalz übergehen. Oxydiert man die Chromoammonrhodanidlösung durch Ammonpersulfat, so entsteht das Salz $Cr(SCN)_4Py_3PyH$ in sechsseitigen, glänzend dunkelroten Prismen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2115. — [2]) Ibid. 39, 2668. — [3]) Ibid. 39, 1771.

Aus Kobaltorhodanid und Äthylendiamin erhielten H. Grossmann [1]) und B. Schück das Tri-en-kobaltirhodanid, $(Co\,en_3)(SCN)_3$, in goldgelben Kristallen vom Schmelzp. 211°. Das nach Jörgensens Vorschrift erhaltene Bromid, $\left(Co{}^{Br_2}_{en_2}\right)Br.HBr + H_2O$, geht beim Erhitzen in gelbgrünes Praseobromid über, das mit Rhodankalium einen grünen Niederschlag von $\left(Co{}^{Br_2}_{en_2}\right)SCN + H_2O$ liefert.

Kaliumplatinrhodanid und Äthylendiamin geben einen hellgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag vom Schmelzp. 141° und der Formel $\left[Pt{}^{(SCN)_2}_{en_2}\right](SCN)_2$.

Auch Verbindungen von Äthylendiamin mit Salzen zweiwertiger Metalle haben H. Grossmann [2]) und B. Schück in großer Zahl dargestellt: $Ni(SCN)_2.3en$-2en-1en, $Ni(CN)_2.3en$, $Ni(CN)_2.2en.H_2O$, $NiCl_2.2en.H_2O$, und analoge Zink-, Cadmium- und Kupferverbindungen. Auch Doppelsalze von Äthylendiamin mit den Rhodanüren von Mangan, Nickel, Zink, Quecksilber und den Halogeniden und Sulfaten von Kobalt, Cadmium, Uran, Nickel, Kupfer, Magnesium wurden erhalten.

Über Thioharnstoffcuprosalze berichten V. Kohlschütter [3]) und C. Brittlebank, daß zwar Anzeichen für die Möglichkeit höherer Komplexe als $[CuThi_3]$ vorhanden sind, daß aber nur die drei oder weniger Thioharnstoffmoleküle enthaltenden Salze isolierbar sind. In wässeriger Lösung geht das Chlorür, $[CuThi_3]Cl$, teilweise in die Aquoverbindung, $[CuThi_2H_2O]Cl$, über, woraus folgt, daß 1 Thioharnstoff gleich dem Wasser nur eine Koordinationsstelle einnimmt. In dem unlöslichen Chlorür, $CuThi_2Cl$, ist das Chlor nicht dissoziationsfähig; beim Schütteln mit Wasser wird Thioharnstoff entzogen und der Körper CuThiCl gebildet. Dieser absorbiert gleich dem Cuprochlorid in salzsaurer Lösung Kohlenoxyd und bildet überwiegend Anionen von $[CuThiCl_2]$.

Verbindungen von Thiocarbamid und von Xanthogenamid mit Salzen des einwertigen Kupfers untersuchten A. Rosenheim [4]) und W. Stadler. Im Maximum werden 3 Moleküle dieser Thiokörper von einem Molekül Cuprohalogenid aufgenommen.

Die merkwürdige Fähigkeit des Goldes, sich in angesäuerter Thiocarbamidflüssigkeit zu lösen, beobachtete J. Moir [5]). So wird fein verteiltes Gold von einer schwefelsauren Thiocarbamidlösung bei Gegenwart von etwas Hydroperoxyd in das schön kristallisierte farblose Goldthiocarbamidsulfat, $(C_2H_6N_4S_2Au)_2SO_4 + 2CH_4N_2S$,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1896. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 1 und 21. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 232. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 1. — [5]) Journ. Chem. Soc. London 89, 1345.

umgesetzt. Analog entsteht das in sechsseitigen farblosen Platten (Schmelzp. 190°) kristallisierende Goldthiocarbamidchlorür, $3(C_2H_6N_4S_2AuCl).2CH_4N_2S$. Gemeinsam ist beiden Verbindungen das komplexe Ion $C_2H_6N_4S_2Au$.

Bei der Vereinigung von Thiocarbamid mit Salzen zweiwertiger Metalle nimmt nach A. Rosenheim[1]) und V. J. Meyer die Beständigkeit der Komplexe in folgender Reihe ab: Hg, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca. Bedeutet Th ein Molekül Thiocarbamid, so ergeben sich folgende Typen: $Hg(Th_{1-4})X_2$; $Pb(Th_{2-5})X_2$; $Cd(Th_{2-3})X_2$; $Zn(Th_{2-4})X_2$; $CoTh_2X_2$ und $Co_2(Th_{3-7})X_4$; $Ni(Th_{2-7})X_2$; $Fe(Th_{3-4})X_2$; $Mn(Th_{2-4})X_2$; $CaTh_5X_2$.

Aus absoluten alkoholischen Lösungen der Komponenten erhielt E. A. Werner[2]) ein Tetrathiocarbamidjodkalium, $(CSN_2H_4)_4.KJ$, in langen Nadeln vom Schmelzp. 189°.

Die Absorptionsspektra der isomeren komplexen Kobaltammonrhodanide und der Kobaltthioharnstoffrhodanide sind nach A. Rosenheim[3]) und V. J. Meyer charakteristisch verschieden.

Verbindungen von Succinimid mit Kupfer-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltoxyd und ein Kupfernatriumcamphersäureimid haben H. Ley[4]) und F. Werner dargestellt. Durch Wasser werden diese salzartigen Stoffe hydrolysiert, wobei Hydrosole von Metalloxyden entstehen.

In den Verbindungen der α-Dioxime mit Metalloxyden nimmt L. Tschugajew[5]) an, daß die eine NOH-Gruppe sauer, die andere als Aminbase wirke. Demnach sollten auch die Oxime von Benzoylpyridin Metallsalze liefern. In der Tat wurden die Palladium- und die Platinverbindung dieses Oxims schön kristallisiert erhalten.

Auch das Nitrosoguanidin von Thiele bildet ein den Dioximinen ähnliches Nickel- und Palladiumsalz, weshalb die tautomere Formel

$$\begin{array}{c} HN{=}C{-}NH_2 \\ | \\ N:NOH \end{array}$$

berechtigt erscheint.

Amine des Nickelsuccinimids, z. B. $Su_2Ni.3NH_3.3H_2O$ und $Su_2Ni.3en.2H_2O$, beschrieb L. Tschugajew[6]).

Läßt man[7]) Dimethylglyoxim auf Kobaltammine einwirken, so entstehen gemischte Typen: $[Co(NH_3)_2D_2H_2]Cl.5H_2O$; $[CoNH_3ClD_2H_2]$; $[CoNH_3NO_2D_2H_2]$. Auch analoge, Äthylamin statt Ammoniak enthaltende Verbindungen existieren. Stets besetzt $1D_2H_2$ (= 2 Dioxim — H_2) vier Koordinationsstellen, entsprechend den vier Oximgruppen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 13. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 245. — [3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 49, 28. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 2199 und 39, 2177. — [5]) Ibid. 39, 3382. — [6]) Ibid. 39, 3190. — [7]) Ibid. 39, 2692.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

In eigentümlichem Zusammentreffen erschienen im letzten Jahre zwei Nachrichten für den organischen Chemiker: Die Meldungen vom Ableben F. Beilsteins und von der Vollendung der Ergänzungen seines großen Werkes seitens der Deutschen chemischen Gesellschaft. Diese hat ja in denkbar bester Weise dafür gesorgt, daß die Riesenarbeit Beilsteins auf literarischem Gebiet dauernd modern bleibt. Noch hat kein anderer Zweig der Chemie und der Naturwissenschaften überhaupt ein ähnliches, so viel benutztes, ja geradezu unentbehrliches „Handbuch" erhalten. Wie mit ihm und dem dazu gehörenden Richterschen „Lexikon" festzustellen ist, ob eine bestimmte organische Verbindung schon bekannt ist und wo man die einschlägige Literatur findet, hat R. Stelzner in der Anzeige des Beilstein-Richter-Werkes[1]) ausgeführt. Von Beilsteins Anteilen an der Entwickelung unserer Wissenschaft müssen aber auch noch andere Leistungen hervorgehoben werden. Eine Zeitlang war die von ihm gemeinsam mit Fittig und Hübner fortgeführte, von Kekulé begründete „Zeitschrift für Chemie" von Bedeutung, zumal sie dem deutschen Chemiker die Arbeiten eines Mendelejeff und Butlerow zugänglich machte. Die Vielseitigkeit und ungemeine Rührsamkeit Beilsteins zeigte sich ebensowohl auf dem Gebiete der reinen und technischen Analyse, als namentlich auf dem Boden synthetischer Forschung. Neben Kekulé, dem Begründer der Benzolchemie, wird man stets den um die Klärung der Isomerie- und Substitutionsverhältnisse aufs erfolgreichste bemühten Beilstein zu nennen haben. Endlich sei noch auf die

[1]) Hamburg u. Leipzig, Leopold Voss.

epochemachenden Untersuchungen über die kaukasische Naphta aufmerksam gemacht.

Den kurzen biographischen Nachrufen, die P. Jacobson[1]), O. Lutz[2]), O. Witt[3]) und A. Gautier[4]) erscheinen ließen, wird ja noch manche ausführlichere Biographie folgen.

M. Konowaloff, der in Kiew verunglückte, hat sich insbesondere durch ausgedehnte Nitrierungen von Fettkörpern bekannt gemacht.

Ferner entriß uns der Tod W. Lossen, dem die Entdeckung des Hydroxylamins mit seinen zahlreichen organischen Derivaten zu danken ist. Er hat mit seinem Schülerkreis zuletzt noch systematische Untersuchungen über den Zerfall halogenierter Säuren unternommen.

Auch W. Meyerhoffers müssen wir gedenken, hat er uns doch im Jahre 1892 eine „Stereochemie" und noch im letzten Jahre eine Monographie über die „Gleichgewichte der Stereomeren"[5]) geschenkt.

W. Königs, unermüdlich auf seinem Spezialgebiete, bereicherte uns mit wertvollen Aufschlüssen in der Gruppe des Cinchonins und seiner Abbauprodukte. F. L. Schäffer, dessen Namen ja die eine Naphtolsulfosäure trägt, war es, der zuerst das β-Naphtol dargestellt hat. A. Emmerling hatte einst mit A. v. Baeyer die erste Synthese des Indols ausgeführt und gemeinsam mit C. Engler hat er später, wenn auch nur in Spuren, den ersten künstlichen Indigo durch Reduktion des rohen Nitroacetophenons gewonnen. So scheiden immer mehr jener Forscher, die nach den Methoden des verflossenen Jahrhunderts Bausteine zum stolzen Bau der organischen Chemie zugerichtet und damit beigetragen haben, daß die Beziehungen zwischen natürlichen und künstlichen organischen Verbindungen fortwährend mannigfaltiger geworden sind.

Ehe wir uns, wie alljährlich, den literarischen Neuerscheinungen auf unserem Sondergebiet zuwenden, müssen wir hinweisen auf die Möglichkeit, sich auf dem Nachbargebiet über die Fortschritte belehren zu lassen. Insbesondere seien diesmal vier Autoritäten der „allgemeinen" Chemie genannt, die uns wertvolle kleinere Bücher beschert haben:

Sv. Arrhenius, „Theorien der Chemie"[6]), in denen in erfrischendster Weise alle den modernen Organiker interessierenden Fragen, insbesondere auch die der Stereochemie, behandelt werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 30, 1057. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 2058. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3551. — [4]) Bull. Soc. Chim. 35, I. — [5]) Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. — [6]) Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft.

W. Ostwald, „Leitlinien der Chemie“[1]), die es jedem leicht machen, bei seinen chemischen Überlegungen dem Gedankengange des originellen „Naturphilosophen“ zu folgen.

W. Ramsay, „Moderne Chemie“ (übersetzt von W. Huth[2]). Der Stereochemie ist auch hier der gebührende Platz eingeräumt.

W. Nernst, „Theoretische Chemie“, 5. Aufl.[3]), bringt in der bis jetzt erschienenen ersten Hälfte gleich auch die neuesten Betrachtungen über Konstitutions- und Valenzverhältnisse. Von besonderer Wichtigkeit erscheint die S. 301 ausgesprochene Behauptung, daß „chemischer Instinkt“ und „Tastsinn“ durch Besseres ersetzt werden könnten, wenn es gelänge, die Erfahrungen, durch die sie großgezogen wurden, in die Sprache naturwissenschaftlicher Gesetze oder wenigstens Regelmäßigkeiten zu übertragen. Aus diesem Anlaß muß auch auf die hochbedeutende „Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“ hingewiesen werden, die W. Nernst[4]) veröffentlichte. Die dabei entwickelten Formeln werden insbesondere für die organische Chemie bei hohen Temperaturen ein „reiches und wichtiges Anwendungsgebiet“[5]) finden.

F. W. Hinrichsen und L. Mamlock haben in ihre Abhandlung: „Chemische Atomistik“[6]), sich geteilt, indem ersterer die Grundbegriffe in historischer Entwickelung brachte, letzterer speziell die Stereochemie übersichtlich behandelte. In einem Anhange äußerte sich E. Study über die Atomgewichte und über kombinatorische Fragen, die speziell bei den Ketten- und Ringgebilden der organischen Chemie auftauchen.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie ist außer der Vollendung des eingangs erwähnten Beilstein-Supplements in erster Linie zu erwähnen das nunmehr durch G. Schultz in vier Teilen vollendete Werk K. Heumanns: „Die Anilinfarben und ihre Fabrikation“[7]).

Von Fortsetzungen seien namhaft gemacht die neuerdings in rascherem Tempo nachgeholten „Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften“[8]), das Fehlingsche „Handwörterbuch“[9]), das insbesondere einen umfangreichen Artikel über Toluol und seine Derivate aus der Feder J. Biehringers gebracht hat.

Sehr rasch sind „Die ätherischen Öle“ von F. W. Semmler[10]) vorgeschritten. Dem im Vorjahr angezeigten ersten Bande folgte

---

[1]) Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. — [2]) Halle a. S., Wilh. Knapp. — [3]) Stuttgart, F. Enke. — [4]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1906, I, 1. — [5]) R. Abbegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 742. — [6]) Enzyklopädie d. mathem. Wissensch. V, 1, 3. Heft, S. 323. Leipzig, B. G. Teubner. — [7]) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. — [8]) Ibid. — [9]) Ibid. — [10]) Leipzig, Veit & Co.

schon der zweite mit den „Hydriert-cyklischen Verbindungen“: Kohlenwasserstoffe, und vom dritten (Sauerstoffverbindungen) sind auch schon zwölf Lieferungen erschienen, so daß wir wohl im nächsten Jahre den Schlußband melden können.

Neuauflagen hat es wieder reichlich gegeben. Das „Lehrbuch der organischen Chemie“ von V. Meyer und P. Jacobson [1]), dessen erster Teil seit zehn Jahren vergriffen war, ist nun in 2. Auflage von P. Jacobson und R. Stelzner neu bearbeitet. Die erste Abteilung bringt außer dem allgemeinen Teil die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihre einwertigen Abkömmlinge.

Die Nachfrage nach den Lehrbüchern von Bernthsen [2]) und Holleman [3]) dokumentiert sich in der 9. bzw. 5. Auflage, auch die bewährte „Chemie der organischen Farbstoffe“ von R. Nietzki ist in 5. Auflage herausgekommen und betont nunmehr auch die technische Seite mehr als früher. Von Lassar-Cohns „Arbeitsmethoden“ [4]) ist der allgemeine Teil der 4. Auflage wesentlich erweitert und soll nun eine „ziemlich endgültige Gestalt“ angenommen haben. Ihm ist die früher am Schlusse des speziellen Teiles enthaltene Elementaranalyse eingefügt worden. Von M. Dennstedts „Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse“ ist schon die 2. Auflage erschienen [5]).

Als Neuerscheinungen allgemeiner Natur treten uns entgegen:

J. Schmidt: „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“. Stuttgart, F. Enke.

K. Dammann: „Kurzes Repetitorium der organischen Chemie“. Freiburg.

G. v. Bunge: Lehrbuch der organischen Chemie für Mediziner“. Leipzig.

M. Biechele: „Die Strukturformeln der organischen Chemie, mit Berücksichtigung der offizinellen organisch-chemischen Präparate“. Halle.

E. Abderhalden: „Lehrbuch der physiologischen Chemie“ in dreißig Vorlesungen. Berlin u. Wien, Urban & Schwarzenberg.

Von Monographien erwähnen wir:

J. P. Kuenen: „Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation“ (IV. Band des Handbuches der angewandten Chemie). Leipzig.

W. Hertz: „Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe“ (Katalyse) aus der Ahrensschen Sammlung. Stuttgart.

H. Kauffmann: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution“. Ebenda.

M. v. Waldheim: „Reagenzien und Reaktionen für Chemie, Pharmazie, Physiologie usw.“. Wien-Leipzig.

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. — [2]) Leipzig, Veit & Co. — [3]) Berlin, J. Springer. — [4]) Hamburg u. Leipzig, L. Voss. — [5]) Ibid.

E. Merk: „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“; von demselben: „Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezial-Präparate“. Darmstadt.
S. Fränkel: „Die Arzneimittel-Synthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung“ (2. Aufl.). Berlin, J. Springer.
P. Cohn: „Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel“ (Ahrens' Sammlung). Stuttgart.
Sv. Arrhenius: „Immunochemie“. Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. Leipzig.
E. St. Faust: „Die tierischen Gifte“ (aus der Sammlung: „Die Wissenschaft“). Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn.

Vielerlei spezielles Material — auch in technischer Hinsicht — bringen folgende Einzelwerke:

O. Haarmann: „Über die Nebenproduktindustrie der Steinkohle“. Dresden.
M. A. Rakusin: „Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte“. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.
H. Höfer: „Das Erdöl und seine Verwandten“. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.
A. Strickrodt: „Formaldehyd“. Eine Monographie vom chemisch-pharmazeutischen Gesichtspunkte, unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften. Pharm. Centralhalle **47**, 57, 77, 97.
C. Deite: „Handbuch der Seifenfabrikation“. 3. Aufl. I. Band: Haus- und Toiletteseifen. Berlin.
F. Wiltner: „Die Seifenfabrikation“. Wien.
G. Hefter: „Technologie der Fette und Öle“. I. Band: Die Gewinnung. Berlin.
A. Rümpler: „Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation“. Braunschweig.
A. Klicker: „Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe. 2. Aufl. Stuttgart.
M. Schubert: „Die Zellulosefabrikation (Zellstoffabrikation)“. 3. Aufl. Bearbeitet von T. Knösel. Berlin.
F. Böckmann: „Das Zelluloid, seine Rohmaterialien, Eigenschaften und technische Verwendung“. 3. Aufl. Wien.
B. M. Margosches: „Die Viscose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung“. Leipzig.
A. Tschirch: „Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte“. 2. Aufl. Berlin. An eigene Untersuchungen ist eine Bibliographie angeschlossen, so daß das Ganze als eine „Real-Encyklopädie der Harze“ zu bezeichnen ist.

Auf dem Gebiete der Eiweißchemie sind mit Freuden zu begrüßen die von E. Fischer selbst besorgte Zusammenstellung seiner Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne (Berlin 1899 bis 1906) und sein Vortrag über das gleiche Thema in der deutschen chemischen Gesellschaft (39, 530 bis 610). — Von L. Morochowetz: „Die Einheit der Proteïnstoffe“; historische und experimentelle Untersuchungen, Band I: Das Globulin und seine Verbindungen, Teil 1: Zooglobin, erschien die 1. Lieferung der vom Verfasser selbst revidierten und mit Zusätzen versehenen, aus dem Russischen übersetzten deutschen Ausgabe (Berlin).

In F. Czapeks „Biochemie der Pflanzen“ (Jena) sind insbesondere die physikalisch-chemischen Beziehungen der Prozesse hervorgehoben. Für die Biochemie ist auch ein neues periodisches Organ geschaffen in der von C. Neuberg redigierten „Biochemischen Zeitschrift (Berlin).

R. Ditmar gibt eine „Zeitschrift für die Chemie und Industrie der Kolloide“ (Dresden) heraus, die als technische und wissenschaftliche Rundschau für alle Industrien bezeichnet wird, die mit anorganischen und organischen Kolloiden arbeiten.

Auch in anderen Ländern blüht die chemische Literatur. In französischer Sprache wurden publiziert:

A. Gautier et M. Delépine: „Cours de chimie organique“. 3. Aufl. Paris.
C. Moureau: Notions fondamentales de chimie organique“. 2. Aufl. Paris.
Oechsner de Coninck: „Cours de chimie organique“. 2. Aufl. Paris.
F. Swarts: „Cours de chimie organique“. Gand.
Y. Henry: „Le caoutchouc en Afrique Occidentale Française“. Paris.
C. et A. Spire: „Le caoutchouc en Indo-Chine“. Paris.
P. Dussert: „Manuel de fabrication des alcools“. Paris.
E. Varenne: „L'Alcool dénaturé“. Paris.
A. Étard: „La biochimie et les chlorophylles“. Paris.

Außerdem übersetzte G. Klotz das oben erwähnte Buch F. Böckmanns: Le Celluloid. Paris.

In englischer Sprache beziehen sich folgende Bücher auf unser Gebiet:

J. Wade: „Introduction to study of organic chemistry“. Vermehrte Aufl. London.
A. P. Luff u. F. d. M. Page: „Manuel of chemistry, inorganic and organic“. 2. Aufl. Chicago.
H. W. Schimpf: „A systematic course of qualitative chemical analysis of anorganic and organic substances“. New-York.
G. W. Rolfe: „Polariscope in the chemical laboratory“. London.
B. Redwood: „Petroleum. Treatise on geographical distribution, geological occurence, chemistry, production and refining of petroleum“. 2. Aufl. London.
L. L. Lamborn: „Modern soaps, candles and glycerin“. London.
F. H. McCrudden: „Uric acid. Chemistry, physiology and pathology of uric acid and the physiologically important purin bodies“. New York.

An Übersetzungen fehlte es auch nicht. Wir nennen:

J. A. Le Clerk: „The cyanide industry“, theoretical and practical considered, nach Robins u. Lenglens französischem Original. New York.
H. W. F. Lorenz: „Electrochemistry of organic compounds“, nach dem bekannten deutschen Buch von W. Löb.
G. Mann: „Chemistry of the proteids“, nach O. Cohnheims „Chemie der Eiweißkörper“. London.

Von in anderen Sprachen geschriebenen Büchern sind uns folgende bekannt geworden:

Lotman-Bosch: „Handboek voor het onderzoek van grondstoffen en producten der Suikerindustrie". 4. Aufl. Amsterdam.
T. Ekecrantz: „Kort Lärobok i organisk Kemi". Stockholm.
O. T. Christensen: „Grundtrack af den organiske Kemi". 4. Aufl. Kopenhagen.
S. M. Jörgensen: „Laerebog i organisk Kemi". 2. Aufl. Kopenhagen.

Nomenklatur.

Systemlos sind wieder die Notbehelfe, um die unumgänglichen neuen Bezeichnungen zu schaffen.

„Acetolyse" nennt Zd. H. Skraup[1]) jene Spaltungen, die Essigsäureanhydrid bei Polysacchariden bewirkt. Statt der durch Hydrolyse erhältlichen Hydroxy- liefert sie die Acetoxykörper.

„Acyloine" sind von L. Bouveault und R. Locquin[2]) Oxyketone des Typus R—CO—CH(OH)—R — also Verwandte des Benzoins ($R = C_6H_5$) — getauft worden.

„Agnotobenzaldehyd" heißt nach E. Bamberger[3]) die Verbindung, die als Zwischenprodukt bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds aufgefunden wurde:

$$CHO—C_6H_4—N(OH)—O—N(OH)—C_6H_4—CHO.$$

„Auxoflore" und „batoflore" Gruppen unterscheiden L. Francesconi und G. Bargellini[4]), je nachdem durch solche Substituenten Fluoreszenz herbeigeführt oder verstärkt wird.

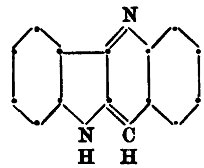
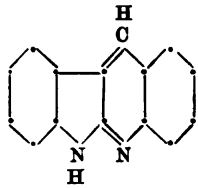
„Benzoid" im Gegensatz zu „Chinoid" gebraucht A. v. Baeyer, um die gefärbten Abkömmlinge des unveränderten Triphenylmethans von den Farbstoffverbindungen zu unterscheiden. Die chinoide Gruppierung ist nach seinen Untersuchungen[5]) nicht die spezifische Ursache der Färbung der Anilinfarbstoffe, aber sie bedarf nur schwächerer Auxochrome zur Bildung von Salzen, um intensive Färbungen zu erzeugen, und ist daher für die Bildung brauchbarer Farbstoffe unumgänglich.

„Carbithiosäuren" (aus Carbobithiosäuren) schlägt J. Houben[6]) für die mit der Gruppe CS.SH ausgestatteten Gebilde vor. Danach hat man dann diese Gruppe als „Carbithionyl" und z. B.

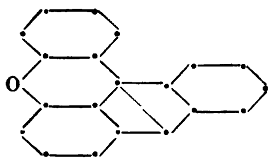
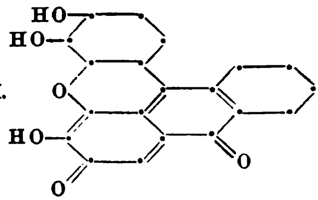
[1]) Monatsh. f. Chem. **26**, 1415. — [2]) Bull. Soc. Chim. **35**, 629. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4253. — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **15**, II, 184. — [5]) Festvortrag vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg. Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1287. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3223.

die „Dithiobenzoësäure", $C_6H_5.CS.SH$, als „Phenylcarbithiosäure" zu bezeichnen.

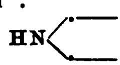
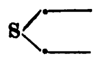
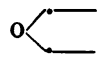
„Chindolin" adoptierten Fr. Fichter und R. Böhringer[1]) für das Gebilde I, das eigentlich „ana-Chinindolin" heißen müßte, wenn man sein bekanntes Isomeres „Chinindolin" (II)[2]) als „peri"-Körper benennen wollte:

I.  II. 

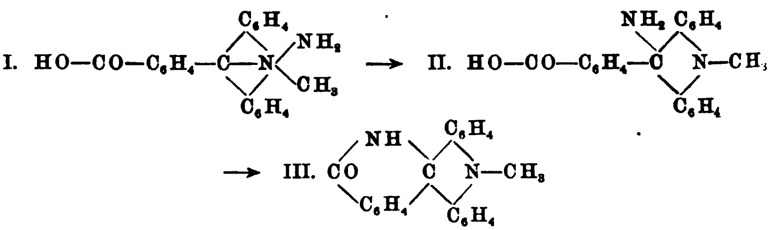
„Coeroxen" nennt H. Decker[3]) die Stammsubstanz (I) des altbekannten Coeruleïns = Trioxycoeroxonon (II):

I.  II. 

Die analogen Ringe III und IV heißen „Coeramiden" bzw. „Coerthien":

III.  IV.  statt  in I.

„Cyklamin-anamine" (II) sind nach H. Decker und C. Schenk[4]) Körper, die einerseits Aminstickstoff als Ringglied, andererseits als Seitenkette enthalten.



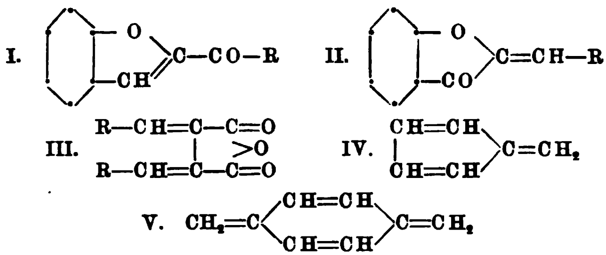
Faßbar war weder I noch II, sondern nur das Lactam III.

„Cyklostatische" (I) und „streptostatische" (II) Äthylenbindung nach dem Vorgang von St. v. Kostanecki[5]) benutzt

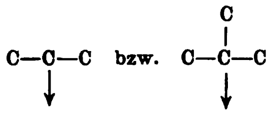
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3936. — [2]) S. Gabriel und G. Eschenbach, Ibid. **30**, 3020. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. **348**, 211. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 749. — [5]) Ibid. **31**, 726.

H. Stobbe[1]), um den Einfluß der ersteren Atombindungen auf die tiefe Farbe der „Fulgide" (III) zu zeigen, die ähnlich ist wie bei den „Fulvenen (IV) und den parachinoiden Kohlenwasserstoffen, z. B. dem p-Xylylen (V):

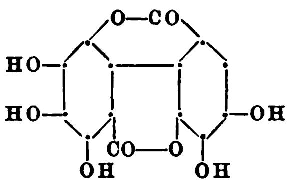


„Dichotomisch", „trichotomisch" nennt L. Henry[2]) die verzweigten Ketten:



„Firpen" ist ein aus dem Harz der Douglasfichte (Pseudotsuga taxifolia) von G. B. Frankforter und F. A. Frary[3]) erhaltenes Terpen, $C_{10}H_{16}$, das sich vom Pinen wesentlich unterscheidet.

„Flavellagsäure", einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie die Ellagsäure hat A. G. Perkin[4]) aus Gallussäure bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat gewonnen. Es scheint eine Hydroxyellagsäure vorzuliegen:



„Gadoleïnsäure" (gadus = Dorsch), $C_{20}H_{38}O_2$, hat H. Bull[5]) in reichlicher Menge im Dorschleberöl und auch im Heringsöl und im Waltran gefunden.

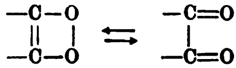
„Gallotannid" ist nach J. Dekker[6]) die richtigere Bezeichnung für Gerbsäure, da diese Substanz ja keine Säuregruppe ent-

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 363. — [2]) Compt. rend. 143, 102. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1461. — [4]) Journ. Chem. Soc. 89, 251. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3570. — [6]) Ibid., S. 2502.

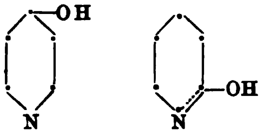
hält. Die ganze Gruppe der Gerbstoffe wäre dann als die der „Tannide“ zu bezeichnen.

„Isorropesis“, eine von „isorröpischen“ Radikalen verursachte Erscheinung, beschrieben A. W. Stewart und E. Ch. C. Baly[1]). Es handelt sich um den Zusammenhang zwischen der Aktivität der Carbonylgruppen in gewissen Ketonen und ihrer selektiven Absorption des Spektrums. Nach den spektroskopischen Untersuchungen scheint in den α-Diketonen ein Vibrationszustand zu herrschen, der dem des Acetessigesters und seiner Derivate ähnelt. Die gewöhnlichen Strukturformeln gestatten hierfür keinen Ausdruck:


(?)

Die „Isorropesis“ bewirkt beim Diacetyl, und beim Campherchinon Lichtabsorption in der sichtbaren blauen Region. Diese Substanzen sind also gelb. Auch für die Gelbfärbung der anderen Chinone wird die Isorropesis herangezogen.

„Konjugierte Atomgruppen“ nennt H. Meyer[2]) jene, die infolge reziproker sterischer Beeinflussung wie eine einzige einheitliche Gruppe reagieren. Da unsere herrschenden Ansichten über Valenz zur Erklärung des Wesens dieser Erscheinungen nicht ausreichen, sollen besondere Symbole, wie die Beispiele zeigen, diese Wechselwirkung veranschaulichen:



„Kryptophenole“ benutzt statt des seitherigen Ausdrucks „Pseudophenole“ nach einem Vorschlag P. Jacobsons K. Auwers[3]), um die Alkaliunlöslichkeit gewisser Phenole schon im Namen hervortreten zu lassen. Bei den früheren Pseudophenolen war die Unlöslichkeit in Alkali mit abnorm gesteigerter Umsetzungsfähigkeit verbunden. Seitdem sind aber auch Phenole bekannt geworden, bei denen dieses Verhältnis nicht existiert, worauf wir im speziellen Teil noch zurückkommen.

„Laktacidase“ soll nach E. Buchner und J. Meisenheimer[4]) das Enzym heißen, das Milchsäure in Kohlendioxyd und Alkohol spaltet:

$$CH_3—CH(OH)—CO.OH \longrightarrow CH_3—CH_2—OH + CO_2.$$

---

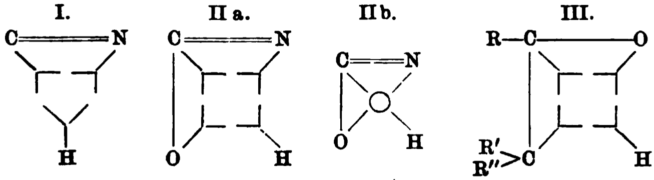
[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 502. — [2]) Monatsh. f. Chem. 26, 1303. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3167. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 129.

H. Weigmann[1]) hatte den gleichen Namen für jenes Enzym vorgeschlagen, das Zucker in Milchsäure verwandelt und das nach Buchner und Meisenheimer „Milchsäurebakterienzymase" genannt wird. Darüber müßte aber doch endlich eine Einigung erzielt werden, ob die „-asen" nach dem Ingredienz oder dem Produkt ihre Stammnamen bekommen!

„Luminophore" Gruppen sind nach H. Kauffmann[2]) solche, die neben den eigentlichen fluorogenen Gruppen[3]) zur Erscheinung der Fluoreszenz nötig sind. Sie bewirken die Ausstrahlung oder Emission des Fluoreszenzlichtes. Bei den aromatischen Substanzen ist in der Regel der Benzolring selbst das „Luminophor".

„Mesohydrie" soll nach einer Hypothese von G. Oddo[4]) die Erscheinungen der Tautomerie, Pseudomerie und Allelotropie erklären. Ein Wasserstoffatom, das zwei mehrwertigen Elementen benachbart ist, verteilt seine Valenz an sie und nimmt die mittlere Stellung eines stabilen Gleichgewichts ein, wobei vorausgesetzt wird, daß zwischen den mehrwertigen Elementen doppelte oder dreifache Bindungen bestehen. Die Formulierung wird z. B. für Blausäure (I), Cyansäure (IIa), Keto-Enole (III) in folgender Weise ausgedrückt:

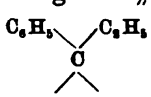
I. IIa. IIb. III.



IIb ist das gewiß sehr ähnliche Bild von A. Claus[5]).

„Onium[6])"-Salze, d. h. solche, in denen ein Metalloid als Zentralatom des positiven Ions fungiert, sind durch W. Dilthey[7]) nun auch in Siliconium-, Boronium- und Titanonium-Derivaten bekannt geworden.

„Phenäthyl" ist zweifelhaft. Es darf natürlich nicht als Abkürzung für „Phenyläthyl" in Gebilden der Form I verwendet

I. 

II. $C_6H_5-CH_2-CH_2-$ III. $C_6H_5-CH-CH_3$

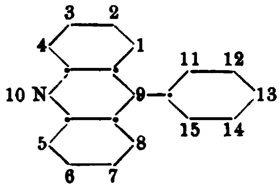
werden. E. Fischer und W. Schmitz[8]) unterscheiden II von III

[1]) Lafars Handbuch der technischen Mycologie 2, 99. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 344, 30. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 117 (1905). — [4]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [2] 15, 438. — [5]) Dieses Jahrb. V, S. 155 (1895). — [6]) Ibid. XV, S. 119 (1905). — [7]) Liebigs Ann. d. Chem. 344, 300. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2210.

durch die Zufügung von „primär" und „sekundär". Der dem Typus II entsprechende Alkohol, der Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Rosenblätter, wird bekanntlich als β-Phenyläthylalkohol von seinem dem Typus III entsprechenden Isomeren, dem „Phenylmethylcarbinol", unterschieden.

„Phenazon" an Stelle von Antipyrin einzubürgern, bekämpft A. Gunn[1]) mit Recht, da ersterer Ausdruck häufig schon als Abkürzung für Diphenylenazon benutzt wird.

„Phenylakridin" beziffern A. Schmid und H. Dekker[2]) nach folgendem Schema:



„Phytochlorine" und „Phytorhodine" werden von R. Willstätter und W. Mieg[3]) neue Chlorophyllderivate genannt. Sie sind durch die Anhängsel a, b usw. voneinander unterschieden. Wir kommen im speziellen Teil auf sie zurück.

„Saponarin" ist ein neues Glucosid aus Saponaria officinalis, das nach H. Barger[4]) bei der Hydrolyse Glucose und Vitexin gibt:

$$C_{21}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_7.$$

Neben letzterem entsteht ein isomerer oder nahe verwandter Farbstoff, das „Saponaretin".

„Stigmasterin" ist ein von A. Windaus und A. Hauth[5]) aus Calabarbohnen isoliertes neues Phytosterin, das dem bekannten in seinen Eigenschaften sehr ähnelt. Es leitet sich von einem Triterpen, $C_{30}H_{48}$, ab. Die Autoren erblicken darin eine wichtige Stütze für die Auffassung der Cholesterine als Terpenderivate.

„Symbasie" bzw. „Symbat" verwendet A. Hantzsch[6]) nach dem Vorschlag von R. Luther[7]), der diese Ausdrücke, sowie die ihnen entsprechenden „Antibasie" bzw. „Antibat" benutzt, um kürzer das sagen zu können, was man seither etwa folgendermaßen wiedergab: Die Größe y wächst mit wachsendem x, oder die Änderung von y ist gleichsinnig mit der von x, oder zwischen den Größen y und x besteht ein Parallelismus. Wenn also

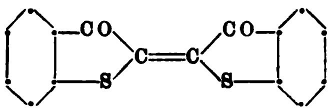
$$\frac{dy}{dx} \text{ und } \frac{dx}{dy}$$

---

[1]) Pharmaceutical Journ. 13, 6. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 933. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 4. — [4]) Journ. Chem. Soc. 89, 1210. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4378. — [6]) Ibid., S. 1093. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 99.

durch einen positiven Wert charakterisiert sind, hat man „Symbasie“, bei negativem Wert „Antibasie“. Beispiel von Hantzsch: Eine mit zunehmender Temperatur in zunehmender Menge gebildete stark saure aci-Form gibt sich durch einen der Farbintensität „symbatischen“ Leitfähigkeitszuwachs zu erkennen.

„Thionaphtenindigo“ nennt auf P. Jacobsons Veranlassung P. Friedländer[1]) den der Formel I entsprechenden Farbstoff, der nach R. Winter[2]) von der Firma Kalle u. Co. als „Thioindigorot B“ in den Handel gebracht wird:

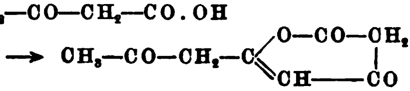
I. 

Der Ersatz des S durch O führt zur Bezeichnung „Cumaranindigo“.

„Triacetsäure“ (II) und „Tetracetsäure“ (III) sind komplizierte Gebilde der „Diacetsäure“ (I) = Acetessigsäure. Das Lacton von III ist bekanntlich die „Dehydracetsäure“. Die neuen Derivate von II hat J. Sproxton[3]) untersucht:

I. $CH_3—CO—CH_2—CO.OH$ II. $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_2—CO.OH$

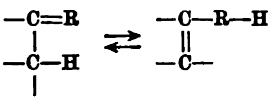
III. $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_2—CO—CH_2—CO.OH$

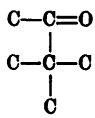


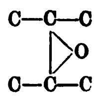
„Valyl“ ist das Radikal der α-Aminoisovaleriansäure; diese selbst ist von E. Fischer[4]) „Valin“ genannt worden.

Isomerie.

Das Verhältnis der Tautomerie zur Strukturisomerie findet, abgesehen von dem oben (S. 129) angeführten Versuch Oddos, formell seinen Ausdruck darin, daß es sich um die Verlegung eines Wasserstoffatoms handelt, wobei dann natürlich „Bindungswechsel“ die Folge ist (I):

I. 

IIa. 

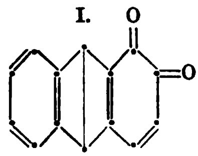
IIb. 

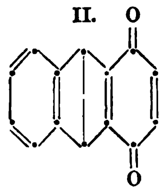
---

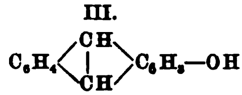
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1062. — [2]) Färber-Ztg. 17, 85. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 1186. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2321.

In wenigen Fällen sind beide Formen sicher gefaßt. In vielen Verbindungen reagiert bald die eine, bald die andere Form. Es wird aber offenbar nur auf Verfeinerungen unserer Methoden ankommen, um genauer den Übergang der beiden Formen zu erkennen. Der Fall II dagegen wurde seither nicht zum Tautomerieproblem gerechnet. Durch ausgedehnte Untersuchungen hat M. Delácre[1]) dargetan, daß die Konstitution des Pinakolins, sowie der Benzpinakoline noch nicht als aufgeklärt gelten kann, und daß sie weder in der üblichen Keto(a)-, noch in der Oxyd(b)-form ihren Ausdruck finde. Man wird so unwillkürlich dazu gedrängt, die Unzulänglichkeit unserer „statischen" Bilder zur Illustration von „dynamischen" Verhältnissen zuzugeben.

Das 1,2(I)- und das 1,4(II)-Anthrachinon entstehen nach H. Dienel[2]) nebeneinander aus α-Anthrol (III), auf dem Wege der Nitrosierung, Reduktion und Oxydation. Die Isomerie zeigt sich in der beigeschriebenen Charakteristik:

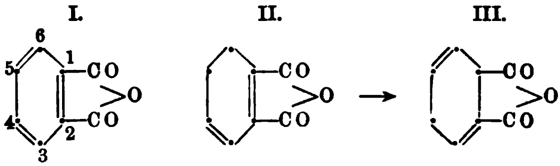
I. 

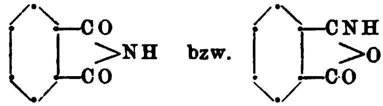
II. 

III. 

Schmelzp. 206° gelbe Nadeln flüchtig m. Wasserdämpfen — Zersetzung bei 185—190° rote Nadeln nicht flüchtig

Durch G. Abati und A. Contaldi[3]) ist ein $\Delta^{1,3}$-Dihydrophtalsäureanhydrid (II) bekannt und in ein $\Delta^{2,5}$-Anhydrid (III) verwandelt worden. Die Reihe der Phtalsäureanhydrid(I)-gruppe erscheint nun durch folgende Repräsentanten vervollständigt, denen wir die entsprechenden Imide (IV) anfügen:



IV. 

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 115 (1905); Bull. Acad. Roy. Belgique 1906, 7, 62. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 926; vgl. K. Lagodzinski, ibid., S. 1717; C. Liebermann, ibid., S. 2089. — [3]) Rend. Accad. Napoli 1906, nach Referat im Chem. Centralbl. 1906, I, S. 876.

Die eingeklammerten Zahlen zeigen die Stelle der Doppelbindungen (Δ) an.

	Anhydride Schmelzp. Grad	Imide Schmelzp. Grad	Farbe
I. Phtal-	128	162	weiß u. gelb
II. Dihydro- (1,3)	58	104	gelblich
„ (1,4)	134—135	141	gelb
„ (2,4)	103	122	gelb
		92	weiß
III. „ (2,5)	?	92—97	gelb
		98	weiß
„ (2,6)	81—82	160	dunkelgelb
„ cis (3,5)	94—100	96	weiß
Tetrahydro- (1)	74	108	gelb
„ (2)	78	71	weiß
„ (3)	70	88	weiß
„ (4) cis	58—59	—	—
„ (4) trans	140	128	weiß

Wie man sieht, bieten diese Körper namentlich in bezug auf die Farbenerscheinung großes Interesse. Dihydrophtalsäureimide zeigen sämtlich beim Lösen in Schwefelsäure Halochromie[1]), von den Tetrahydrokörpern nur diejenigen, bei denen die Doppelbindung in 1 und in 3 steht.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

In der oben erwähnten Broschüre: „Gleichgewichte der Stereomeren“ hat W. Meyerhoffer die Befunde behandelt, daß die Trennung der entgegengesetzt aktiven Isomeren und ihre Ausscheidung eine Temperaturfrage ist und mit einer bei bestimmter Temperatur eintretenden Umwandlungserscheinung zusammenhängt. Die Gesetze, die die Umwandlungserscheinung beherrschen, bringen die Ausscheidung optisch aktiver Verbindungen in nahen Zusammenhang mit der Spaltung von Doppelsalzen. Die folgende Kapitelangabe möge den Inhalt der Meyerhoffschen Darlegungen ersehen lassen: I. Gleichgewicht und Stabilität; II. Die räumliche Darstellung der Gleichgewichte anhydrischer Stereomeren und ihre

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 117 (1905).

drei Projektionen; III. Der Zustand der Stereomeren in flüssigen Phasen; IV. Löslichkeit kristallwasserfreier Stereomeren; V. Umwandlungserscheinungen bei kristallwasserhaltigen Stereomeren; VI. Gleichgewichte bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen; VII. Methoden zur Spaltung von Racematen; VIII. Diagnostik eines Individuums.

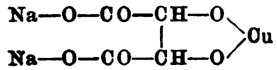
Chr. Winther[1]) hat in einer „Zur Theorie der optischen Drehung" betitelten Abhandlung den Versuch gemacht, die Drehungsänderungen zu zwei gleichzeitig verlaufenden molekularen Änderungen, denen des Molekularvolumens und des Molekulargewichts, in gesetzmäßige Beziehung zu bringen, und hat in der Tat eine hier nicht wiederzugebende einfache Relation gefunden. Er konnte auch zeigen, wie die Molekulargewichte reiner aktiver Stoffe sich aus den Eigenschaften der Lösungen mit großer Annäherung berechnen lassen und wie der Zustand gelöster aktiver Stoffe in Lösungen beliebiger Konzentrationen festzustellen ist.

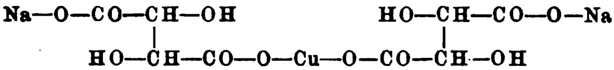
Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen speziell bei Äpfel- und Weinsäure haben H. Großmann und L. Wieneke[2]) Versuche angestellt. Zwischen 10 und 90° nehmen die Kurven der Weinsäure und Äpfelsäure einen annähernd parallelen und geradlinigen Verlauf. Der Einfluß der Temperatur äußert sich namentlich bei den Komplexverbindungen, z. B. mit dem Boryl-, Antimonylrest, wo mit steigender Temperatur Hydrolysen eintreten, und zwar bei der Äpfelsäure leichter als bei der Weinsäure. Auch das Verhalten der neutralen und sauren Pyridinsalze wurde untersucht. Die Malate zeigen beim Erwärmen der wässerigen Lösungen eine fortwährende Abnahme, von den Pyridintartraten läßt das saure ebenso wie Natriumbitartrat einen Maximalpunkt wenigstens in hinlänglich verdünnten Lösungen auftreten. Mit H. Pötter hat ferner Grossmann[3]) Beobachtungen über Drehungssteigerung und Drehungsumkehr mitgeteilt, die sich auf die komplexen Molybdän- und Wolframverbindungen beziehen. Das chemische Verhalten spricht für eine Anlagerung der genannten Reste an die Carboxylgruppe. Die häufig beobachtete Erscheinung der Maxima und Minima der Drehung, sowie die mehrmals gefundene Umkehr der Drehungsrichtung wird auf die Bildung mehrerer lockerer Additionsverbindungen von entgegengesetztem Drehungsvermögen in konzentrierten Lösungen zurückgeführt. Grossmann[4]) hat sich dann noch den gefärbten Komplexverbindungen zugewendet. Solche des Kupfers zeigten bei Glu-

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 257; vgl. T. S. Patterson, ibid. 56, 366. — [2]) Ibid. 54, 385. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 577. — [4]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1906, S. 1024.

cose starke Steigerung und Umkehr (1 Atom Cu auf 1 Mol.); bei Fructose (2 Atome Cu auf 1 Mol.) war die mit Umkehrung verbundene Drehungsänderung enorm groß; Rohrzucker löste gleichfalls 2 Cu auf 1 Mol.; die Drehung wurde umgekehrt, aber viel weniger gesteigert als bei den Hexosen. Weinsäure löste genau 1 Atom Cu. Die enorm gesteigerte Drehung zeigte bei bestimmtem Alkaligehalt ein deutliches Maximum. Kupfertartrat, $CuC_4H_4O_6 . H_2O$, zeigte gleichfalls ein Maximum (bei 3 bis 4 Mol. NaOH auf 1 Cu). Mit steigender Verdünnung nahm die Rechtsdrehung ab und ging um so früher in Linksdrehung über, je weniger Alkali vorhanden war. Das Salz (I) ist also nur bei überschüssiger

I. 



Natronlauge beständig. Die linksdrehende Phase wird vermutlich durch das Salz II, das weitere hydrolytische Spaltung erleidet, repräsentiert. An Stelle von Kupfer vermag auch Chrom gefärbte Komplexe von hohem Drehungsvermögen zu bilden; bei der Chinasäure und beim Mannit wurden diese näher verfolgt. Bei letzterem fand Drehungsumkehr statt, während die komplexen Kupferverbindungen enorm große Steigerung ohne Umkehr zeigten.

Aus den Publikationen P. Waldens [1]) entnehmen wir, daß die im Vorjahr [2]) kurz erwähnten Einwendungen Pattersons und Winthers hinfällig sind und daß, was das neu mitgeteilte Beobachtungsmaterial ersehen läßt, die von Walden behaupteten Beziehungen zwischen Drehung und Molekulargröße in der Tat bestehen. Geht man vom kleinsten Molekulargewicht aus, d. h. von den Werten, die jeder aktive Körper in Benzollösung zeigt und die dem theoretischen Molekulargewicht nahe kommen, so lassen sich die Molekulardrehungen *M* ihrer Größe nach in eine Reihe ordnen, die z. B. für Dimethyl- und Diäthylester der Wein-, Äpfel- und Acetyläpfelsäure konstant bleibt. Die Molekulargewichte steigen in der Reihenfolge: Benzol ⟶ Essigester ⟶ Holzgeist ⟶ Aceton (Chloroform); in dieselbe Folge lassen sich die zugehörigen Drehungsgrößen einordnen. Die mit der Änderung der Molekulargrößen verknüpfte Änderung der Rotationsgrößen vollzieht sich in allen Fällen in dem Sinne, daß die spezifischen Drehungswerte sich denen des ungelösten Körpers

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 658; Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 1. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 128 (1905).

nähern. Der Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Rotation ist qualitativ, die Zahlenwerte beider Eigenschaften sind nicht proportional. Von allgemeinerem Interesse sind noch folgende Ergebnisse: Die Rotationsdispersion ist eine konstitutive Eigenschaft, die die Natur und Stabilität der am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Radikale und Elemente widerspiegelt. In homologen Reihen aktiver Körper weisen die einzelnen Glieder praktisch die gleichen Dispersionskoëffizienten und relativen Rotationsdispersionen auf. Abweichungen sind am häufigsten bei den ersten Gliedern jeder Reihe. Die verschiedenen Lösungsmittel beeinflussen im allgemeinen die Rotationsdispersion vollkommen gleichartig, sind sie aber in Konstitution und optischen Eigenschaften sehr verschieden, so weichen die Dispersionskoëffizienten und relativen Rotationsdispersionen um so mehr vom Mittelwerte ab, je größer die Eigendispersion des lösenden Mediums ist. Besondere Abweichungen finden in Chloroform, Zimtaldehyd, Chinolin u. a. statt, sie deuten auf allmählich verlaufende chemische Reaktionen in der Lösung, d. h. auf die Bildung mehrerer aktiver Stoffe mit verschiedenem Drehungs- und Dispersionsvermögen.

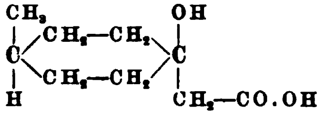
Über das „Prinzip der optischen Superposition“ diskutierte L. A. Rosanoff[1]). Es hat natürlich nur Gültigkeit, falls die von einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung als unabhängig betrachtet wird von der Konfiguration der Gruppen um die anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome der Molekel. Rosanoff kommt zum Schluß, daß diese willkürliche Annahme nicht zutrifft, daß in den das zitierte Prinzip experimentell begründenden Arbeiten von Guye und Gautier ein prinzipieller Irrtum enthalten ist und daß auch die Zahlen von Walden in keiner Beziehung zu dem Prinzip der Superposition stehen. Er selbst formuliert folgendes Prinzip: Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Konstitution und Konfiguration seiner vier Gruppen ab. Er zeigte ferner, wie es möglich ist, die Rotationen aller in einem gegebenen Falle möglichen Kombinationen ganz genau zu berechnen, wenn nur die Rotationen von zwei aus aktiven und racemischen Radikalen bestehenden Kombinationen bekannt sind.

Optische Aktivität ohne asymmetrischen Kohlenstoff im gewöhnlichen Sinne haben W. Marckwald und R. Meth[2]) realisiert. In dem vorliegenden Falle handelt es sich zunächst um die von A. v. Baeyer seinerzeit als „relative“ Asymmetrie bezeichnete Kombination im Ringsystem (I, II):

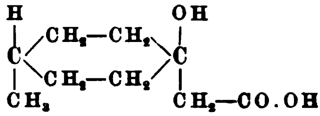
---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 565. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1171, 2035, 2405.

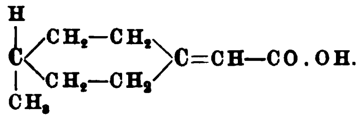
I.



II.



III.



Vom Methylcyklohexanon ausgehend wurden die beiden inaktiven „cis"- und „cis-trans"-Säuren (I, II) erhalten. Sie wurden in dieselbe Methylcyklohexylidenessigsäure (III) verwandelt, Schmelzp. 40,5 bis 41°. Diese konnte mittels des Cinchoninsalzes gespalten werden, wobei vorläufig $[\alpha]_D + 15{,}6$ bis $+ 16{,}0$ bzw. $- 12{,}8^0$ erzielt wurde. Die aktiven Säuren, die Mischungen und die inaktive Säure haben gleiche Schmelztemperatur. Durch die Ähnlichkeit der Form III mit der Zimtsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}\!\!>C{=}CH{-}COOH$ (vgl. unten S. 145), wurden die genannten Autoren veranlaßt, die Spaltungsversuche Erlenmeyers zu kontrollieren: sie fanden Resultate, die nicht dazu nötigen, an der bisher allgemein angenommenen symmetrischen Struktur der Äthylenderivate zu zweifeln.

Ehe wir zu den einzelnen Fällen übergehen, müssen wir noch eines originellen Versuches Rosanoffs[1]) erwähnen, die Stereoisomeren Fischers in der Gruppe der Zucker und ihrer Abkömmlinge zu klassifizieren bzw. übersichtlich abzuleiten. Der Raum gestattet uns keine Wiedergabe des Diagramms, das im mittleren Kreise die Oxalsäure, sodann in konzentrischen umschriebenen Kreisen nacheinander die Tartron-, Wein-, Trioxyglutarsäuren usw. enthält, bis zu den sechswertigen Alkoholen. Das Verhältnis der Rechts- und Linksformen („δ" und „λ") muß aber durch andere Zeichen wiedergegeben werden, als sie Rosanoff benutzt.

Von allgemeinerem Interesse mag auch sein, daß A. Mc. Kenzie[2]) die Anwendung der Grignardschen Reaktion zur asymmetrischen Synthese geglückt ist. Er erhielt aus Benzoylameisensäure-l-menthylester (I) durch Einwirkung von Magnesiumalkylhalogenverbindungen in jedem Falle substituierte l-Glykolsäuren (II):

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 114. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 365.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C{=}O \\ \quad\quad\ | \\ \quad\ OC\text{—}O\,.\,C_{10}H_{19} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad\ C_nH_{2n+1} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5\text{—}C\text{—}OH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad OC\text{—}OH \end{array}$$

Auf dem analogen Wege gewann Mc. Kenzie gemeinsam mit H. Wren[1]) l-Milchsäure durch Reduktion des Brenztraubensäure-l-bornylesters mittels Aluminiumamalgam:

$$\begin{array}{l} CH_3\text{—}C{=}O \\ \quad\quad\ | \\ \quad\ OC\text{—}O\text{—}C_{10}H_{17} \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_3\text{—}CH\text{—}OH \\ \quad\quad\ | \\ \quad\ OC\text{—}O\text{—}C_{10}H_{17} \end{array}$$

Fast quantitativ erhielt J. C. Irvine[2]) l-Lactat durch Kristallisation der Morphinsalze der inaktiven Gärungsmilchsäure. Aus der Mutterlauge des Salzes konnten über 50 Proz. reiner d-Säure gewonnen werden.

Während die Addition von Alkylresten an die CO-Gruppe in dem obigen Falle Mc. Kenzie aktive Säuren ergeben hatte, die Synthesen also asymmetrisch verlaufen waren, zeigte E. P. Kohler[3]), daß magnesiumorganische Verbindungen bei der Addition an Äthylenkörper (I), die keinen aktiven Rest enthalten, die beiden der Theorie nach zu erwartenden racemischen Formen (III) liefern, indem zunächst das erste und dann durch die Umlagerung der Enolzwischenstufe (II) das zweite asymmetrische Atom geschaffen wird:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CH \\ \quad\quad\quad\ \| \\ C_6H_5\text{—}C\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CH\text{—}C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\ | \\ C_6H_5\text{—}C{=}C(OH)\text{—}C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CH\text{—}C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\ | \\ C_6H_5\text{—}CH\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \end{array}$$

Die Spaltungsprozesse sind seither einer vergleichenden messenden Untersuchung nicht unterworfen worden, ihre Umkehr dagegen, die Racemisierung, hat neuerdings Chr. Winther[4]) in mehreren Fällen studiert, und besonders die katalytischen Beeinflussungen gemessen. Es ergab sich, daß die katalytischen Racemisierungen alle Reaktionen erster Ordnung waren und daß die Temperaturkoëffizienten die gewöhnliche Größe besaßen. Bei der Racemisierung der Weinsäure entsteht als erstes Produkt ausschließlich Mesoweinsäure; Traubensäure wird nicht gebildet, d. h. also, der „Platzwechsel" findet nur an einem Kohlenstoffatom statt.

Von allgemeinerem Interesse erscheinen folgende „Spaltungen".

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 688. — [2]) Ibid., S. 935; vgl. E. Jungfleisch und M. Godchot, Compt. rend. 142, 515, 637. — [3]) Amer. Chem. Journ. 35, 386; 36, 177. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 465, 719.

Im Vorjahre[1]) wurde berichtet, daß W. Marckwald und D. M. Paul eine Umkehr der Racemisierung in einzelnen Fällen erreichten durch Erhitzen einer racemischen Säure mit einer optischaktiven Base. Indem die Temperaturerhöhung „Platzwechsel“ bewirkte, enthielt das resultierende Salzgemisch d- und l-Säure in ungleichem Mengenverhältnis, konnte also bei der Abscheidung aktive Säuren liefern. Diese grundlegenden Beobachtungen sind vermehrt worden durch partielle Verwandlung der l-Mandelsäure mittels Brucin in d-Mandelsäure, durch Aktivierung der p-Methoxymandelsäure und der β-Phenylmilchsäure mittels Brucin bzw. Strychnin. Wir haben es also mit Umlagerungen im Raume zu tun, die je nach den Bedingungen bzw. der Natur der Reste das Gleichgewicht zugunsten der einen oder anderen aller möglichen Formen verschieben. W. Ostwald[2]) meint, daß die „Umlagerung“ grundsätzlich immer nur eine racemische Verbindung ergeben kann, niemals die entgegengesetzte aktive, wie dies von Walden in der Äpfelsäuregruppe durch symmetrische Reagenzien bewirkt worden war, und hält diese letztere Erscheinung für einen prinzipiellen Widerspruch mit den Grundsätzen der Stereochemie.

Die Möglichkeit, aktive α-Halogensäuren zu gewinnen, ist für die Synthese der Peptide von großer Bedeutung. Mit Hilfe der Brucinsalze haben E. Fischer und H. Carl[3]) die α-Bromisocapronsäure (I) und die α-Bromhydrozimtsäure (II) in die Komponenten zerlegt:

I. $(CH_3)_2CH-CH_2-CHBr-CO.OH$ $[\alpha]_D^{20}$ — 49,43 bzw. + 46,85°.

II. $C_6H_5-CH_2-CHBr-CO.OH$ „ — 12,28 „ + 7,9° (nicht rein).

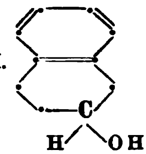
Auch die Darstellung der d-α-Brompropionsäure ist verbessert worden[4].)

Für die Spaltung von solchen Körpern, die, wie Hydroxyderivate, nicht zur Salzbildung befähigt sind, müssen bekanntlich besondere Wege eingeschlagen werden. R. H. Pickard und W. O. Littlebury[5]) benutzten hierzu l-Menthylcarbimid, in dem sie dieses entweder direkt mit dem Racemkörper vereinigten oder letzteren zuerst mittels Phosgen in einen Ester der Chlorameisensäure verwandelten, der dann mit l-Menthylamin umgesetzt wurde. So wurde das Diphenylderivat (I) und das ac-Tetrahydronaphtol (II) gespalten; die eigentliche Trennung beruhte auf der verschiedenen Löslichkeit der d,l- bzw. l,l-Carbamate:

---

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 128 (1905). — [2]) Leitlinien, S. 153. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3996. — [4]) Ibid., S. 3995; vgl. L. Ramberg, Liebigs Ann. d. Chem. 349, 324. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 89, 467, 1254.

$$\text{I.}\quad C_6H_5-\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}-C_6H_4-O-CO-NH-C_{10}H_{10}.$$

II. 

Bei den **Aminosäuren**, die ja teils als Basen, teils als Säuren in die Salze gehen können, stehen mehrere Wege offen. So stumpft E. Fischer[1]) beispielsweise in der α-Aminoisovaleriansäure („Valin") die Aminogruppe durch Herstellung des Formylderivats (I) ab und kristallisiert dann die Brucinsalze um:

$$\text{I.}\quad HO.CO-NH-\underset{\substack{|\\ CO.O\,Bruc.}}{CH}-CH(CH_3)_2 \qquad \text{II.}\quad HO.CO-\underset{\substack{|\\ CH_2-NH_2.C_{10}H_{15}.O.SO_2H}}{CH}-NH_2$$

C. Neuberg und E. Aschan[2]) benutzen andererseits die d-Camphersulfosäure, die ja seinerzeit Jones und Peachey zur Spaltung der Ammoniumbasen gedient hatte, um α-β-Diaminopropionsäure durch fraktionierte Kristallisation des formulierten Salzes (II) zu aktivieren.

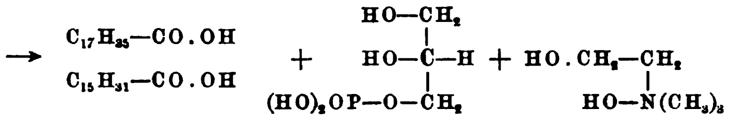
F. Ehrlich[3]) gab ein Verfahren an, um mittels Hefe racemische Aminosäuren zu spalten. Er erhielt so beim Alanin (III) die l-, beim Leucin (IV) die d-Form und bei der α-Aminoisovaleriansäure (I) die l-Form in $^2/_3$ bis $^3/_4$ der theoretisch berechneten Menge:

$$\text{III.}\quad HO.CO-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-NH_2 \qquad \text{IV.}\quad HO.CO-\underset{\substack{|\\ CH_2-CH(CH_3)_2}}{CH}-NH_2$$

Über die Wirkung der Lipase (Steapsin „Grübler") auf Lecithin berichtete P. Mayer[4]). Er gewann aus dem natürlichen rechtsdrehenden Präparat durch Erhitzen mit Alkohol die inaktive Form, die sich als echte Racemform, nicht als Mesoform erwies. Als sie nämlich mit Lipase 14 Tage in wässeriger Lösung im Brutschrank aufbewahrt wurde, konnte aus den Umsetzungsprodukten d-Glycerinphosphorsäure herausgearbeitet werden, d. h. die in der Racemform enthaltene „unnatürliche" l-Form wurde durch Lipase nicht angegriffen, die natürliche d-Form aber in Fettsäuren und die gepaarte Phosphorsäure gespalten:

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{35}CO-O-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ C_{15}H_{31}CO-O-C-H \quad \longrightarrow \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ (HO)OP-O-CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3OH \end{array}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2320. — [2]) Biochem. Zeitschr. 1, 380. — [3]) Ibid., S. 8. — [4]) Ibid., S. 39.



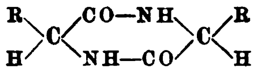
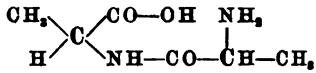
Nach diesen Referaten über das Racemie-Antipoden-Verhältnis wollen wir das Kapitel der optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen mit der Besprechung zweier Gruppen von Einzelkörpern beschließen, die von allgemeinerem Interesse sind: die Bestandteile des Erdöls einerseits und die synthetischen Peptide andererseits.

Die optische Aktivität der Naphta hatte Biot 1835 entdeckt. P. Walden[1]) hob die Bedeutung dieser Erscheinung für die Entscheidung zwischen den verschiedenen Hypothesen über die Bildung des Petroleums hervor. Seiner Ansicht[2]) nach müssen die Mineraltheorien (Carbide usw.) in Wegfall kommen. Von Pflanzenmaterial, das in Betracht käme: Bernstein, Braunkohle, Ozokerit, Steinkohle, ist Krantzit aktiv, und zwar rechtsdrehend. Er erscheint als fossiles Harz, das in einzelnen Braunkohlen sich findet, und kann als unreifer Bernstein angesehen werden. Auch der Terpenabkömmling Fichtelit, $C_{18}H_{32}$, ist rechtsdrehend, ebenso der sog. Hartit. Nach Waldens Meinung kommen vegetabilische Stoffe für die Bildung des Erdöls, das ja auch rechts dreht, mehr in Betracht, als die tierischen Stoffe. Von den hier heranzuziehenden Fettderivaten zeigt Lebertran Linksdrehung, Lanolin Rechtsdrehung. C. Neuberg[3]) erhielt neuerdings eine stark rechtsdrehende Fraktion von Fettsäuren (von der Essigsäure bis zur Capronsäure), als er aus gefaultem Käse diese Säuregruppe isolierte. Die Aktivität verursachen, wie die Weiterverarbeitung ergab, die Säuren mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen. Auch die flüchtigen Säuren aus gefaultem Leim zeigten Rechtsdrehung. Neuberg zeigte ferner, daß aus inaktiven Fetten infolge langsamer Oxydation und asymmetrischer Spaltung durch belebte oder leblose Fermente optisch-aktive Radikale entstehen. Er gewann u. a. d-Dibromstearinsäure aus gebromtem synthetischem Trioleïn mittels Lipase. Seiner Ansicht nach entstand das Erdöl aus optisch-aktiven Eiweißumwandlungsprodukten, wie sie durch desamidierende Hydrolyse bei der Fäulnis oder der Autolyse entstehen können. C. Engler[4]) denkt in erster Linie nicht wie Walden an die Fossilien, sondern an die Fette, Fettöle und Wachse, unter denen rechts-, linksdrehende und inaktive Stoffe gefunden wurden. Bemerkenswert erscheint seine Mitteilung, daß man nach Kintzi stärker drehende Naphtaanteile erhält, wenn man die höheren Fraktionen im Vakuum destilliert. Theoretisch hält Engler daran

[1]) Naturwiss. Rundschau 15, 198. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 391. — [3]) Biochem. Zeitschr. 1, 368. — [4]) Chem.-Ztg. 30, 714.

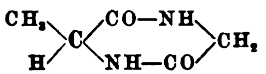
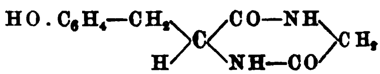
fest, daß das Petroleum aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden ist. J. Marcusson[1]) will die optische Aktivität der Naphta auf Cholesterinzersetzungsprodukte zurückführen. Die von Walden als Argument für die Englersche Theorie geforderte Gewinnung aktiver Naphta aus Fetten sei bis zu einem gewissen Grade schon erfüllt. Bei dieser Gelegenheit sei hingewiesen auf die Untersuchung von J. Mauthner[2]) über das Drehungsvermögen der Cholestan- und Cholestenkörper. Die Stereoisomerie der Cholesterine harrt ja ebenso wie die der Naphtakörper noch einer systematischen Bearbeitung.

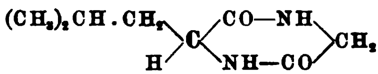
Aus der Fortsetzung der weit ausgedehnten Studien E. Fischers in der Peptidgruppe sei hier in erster Linie der Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine gedacht[3]). Bei ihnen hatte man früher[4]) zwar stereoisomere, aber nur inaktive Formen erhalten. Am Modell (I) erkennt man, daß bei gleichen R zwei aktive, eine

I.  II. 

Racem- und eine unspaltbare Mesoform existieren müssen. Die beiden ersteren müssen die Substituenten in cis-Stellung enthalten.

Ein d-Alanyl-d-alanin (II) gewann Fischer aus 2 Molekeln des natürlichen d-Alanins und führte es leicht schon bei niedriger Temperatur durch Behandlung seines Esters mit Ammoniak in das als d-Alaninanhydrid bezeichnete Piperazinderivat (I, R = CH_3) über. Bei der Rückverwandlung des Anhydrids in das Dipeptid (II) durch kalte verdünnte Natronlauge wurde ein sehr erheblicher Teil inaktiv. Ein aktives Diketopiperazin mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom wurde aus den hydrolytischen Spaltprodukten des Seidenfibroins in reichlicher Menge gewonnen (III). Es ist identisch mit dem synthetischen Produkt aus Glykokoll und d-Alanin. Diese Methode der Hydrolyse durch starke kalte

III.  IV. 

V. 

Schwefel- oder Salzsäure wurde auch auf andere Proteïne angewendet. Aus Seidenfibroin ist ferner ein den l-Tyrosinrest neben dem Glycinrest enthaltendes Piperazin (IV) und aus Elastin

[1]) Chem.-Ztg. 30, 788. — [2]) Monatshefte f. Chem. 27, 421. — [3]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 453; E. Fischer und E. Abderhalden, Ibid., S. 752, 2316; E. Fischer und K. Raske, Ibid., S. 3981. — [4]) Vgl. C. A. Bischoff, Dieses Jahrb. XV, S. 137 (1905).

das dem Glycin und dem aktiven Leucin entsprechende Diketopiperazin (V) gewonnen worden. Es ist identisch mit dem synthetischen Glycyl-l-leucinanhydrid.

Die Erschöpfung der Isomeriefälle wurde für R = CH_3 und C_2H_5 in Angriff genommen. Im ersteren Falle kennt man nun drei optisch-aktive Dipeptide (II): d-d, d-l, l-d; es fehlt also l-l. Ein inaktives entsteht aus dem alten inaktiven Anhydrid (I) durch Alkalispaltung. Es ist wahrscheinlich racem. Vom Anhydrid (I) kennt man die reine d-Form, die reine inaktive trans-Form und endlich die oben genannte alte inaktive Form, die in der Hitze aus Alanin oder seinem Ester entsteht und vermutlich wie alle Diketopiperazine, die direkt aus racemischen α-Aminosäuren oder deren Estern bei höherer Temperatur entstehen, nicht einheitlich sein dürfte. Beim Aufspalten der isomeren Anhydride entsteht dasselbe Dipeptid, es muß also beim Sprengen des Piperazinringes eine sterische Umlagerung stattgefunden haben, wie dies schon von O. Nastvogel[1]) bei den Phenylderivaten beobachtet worden war.

E. Fischers von uns alljährlich beschriebene Methoden zum Aufbau von Polypeptiden gestatten die Verlängerung der Kette sowohl an der Amino-, als auch an der Carboxylgruppe. Es wurden nun das erste Hexa- und das Heptapeptid[2]), ausgehend vom α-Bromisocapronyl-diglycyl-glycin, gewonnen. Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid verwandelten es in den Körper I. Er ist gegen kaltes Wasser so beständig, daß er mit Aminosäuren und mit Polypeptiden in alkalischer Lösung gekuppelt werden kann. So entstanden die neuen Kombinationen II bis IV:

I. $C_4H_9.CHBr.CO(NH.CH_2.CO)_2.NH.CH_2.CO.Cl.$
II. $C_4H_9.CHBr.CO(NH.CH_2.CO)_3.NH.CH_2.CO.OH.$
III. $C_4H_9.CHBr.CO(NH.CH_2.CO)_4.NH.CH_2.CO.OH.$
IV. $C_4H_9.CHBr.CO(NH.CH_2.CO)_5.NH.CH_2.CO.OH.$

Die beiden letzteren wurden dann mittels Ammoniak in die Peptide: Leucyltetraglycylglycin (V) und Leucylpentaglycylglycin (VI) übergeführt:

V. $C_4H_9.CH(NH_2).CO(NH.CH_2.CO)_4.NH.CH_2.CO.OH.$
VI. $C_4H_9.CH(NH_2).CO(NH.CH_2.CO)_5.NH.CH_2.CO.OH.$

Die beiden Peptide zeigen sehr stark die Biuretfärbung (rot bis violett durch Kalilauge und Kupfersulfat), sie sind in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich. Beim Erhitzen färben sich die keine deutliche Kristallform zeigenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1793, 1795; 23, 2012, 2014. Vgl. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 575. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 453.

weißen Pulver und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Auch das Pentaglycylglycin (VII) verhält sich ähnlich:

VII. $NH_2.CH_2.CO.(NH.CH_2.CO)_4.NH.CH_2.CO.OH.$

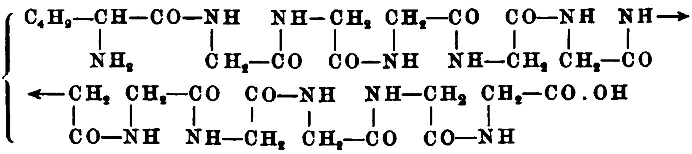
Ein Oktapeptid[1]) (VIII) wurde gewonnen durch Kombination des Bromisocapronyldiglycylglycylchlorids (I) mit Triglycylglycin, ein Dekapeptid (IX) durch Benutzung des Pentaglycylglycins (VII):

VIII. $C_4H_9.CH(NH_2).CO(NH.CH_2.CO)_6.NH.CH_2.CO.OH.$

IX. $C_4H_9.CH(NH_2).CO(NH.CH_2.CO)_8.NH.CH_2.CO.OH.$

Um schließlich das noch um zwei Glieder reichere Dodekapeptid (X) zu erhalten, wurde VII mit III kombiniert. Hierbei mußten experimentelle Modifikationen sowohl bei der Darstellung der Chloride als bei ihrer Umsetzung mit Ammoniak angewendet werden, wobei letzteres als Flüssigkeit gute Dienste leistete. Das Dodekapeptid (X) enthält 1 Mol Wasser und hat das Molekulargewicht $C_{23}H_{46}N_{12}O_{13} = 758,8$.

X.



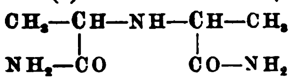
Dieses Leucyldekaglycylglycin ist eine lockere, fast farblose Masse ohne Schmelzpunkt. Die alkalische Lösung gibt sehr stark die Biuretprobe. Gegen Salzsäure verhält es sich wie das Dekapeptid, d. h. es löst sich leicht in kalter rauchender Salzsäure, aus der Wasser ein chlorhaltiges Produkt fällt. Versetzt man die Lösung des Peptids in warmem, sehr verdünntem Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat, so entsteht sofort ein starker Niederschlag, der sich erst in überschüssigem Ammoniak beim starken Verdünnen mit Wasser wieder auflöst. In diesen Eigenschaften erblickt Fischer schon eine auffallende Ähnlichkeit mit den natürlichen Proteïnen. Aus dem zusammenfassenden Vortrage Fischers[2]) müssen wir uns begnügen, einen der Schlußsätze zur Charakteristik der Forschungsart und ihrer Ergebnisse zu zitieren: „Es ist geradezu als ein Glück anzusehen, daß die Synthese genötigt ist, zahlreiche neue Methoden des Aufbaues, der Erkennung und Isolierung zu schaffen und Hunderte von Zwischenprodukten genau zu studieren, bevor sie zu den Proteïnen gelangen kann. Denn diese Methoden werden schließlich nicht allein dazu dienen, alle Proteïne der Natur und noch viel mehr, als sie hervorbrachte, zu erzeugen; sie werden voraussichtlich

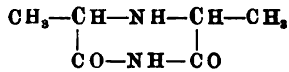
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2893. — [2]) Ibid., S. 530—610.

auch genügen für die Aufklärung der zahlreichen und merkwürdigen Umwandlungsprodukte von Proteïnen, die als Fermente, Toxine usw. eine so große Rolle spielen."

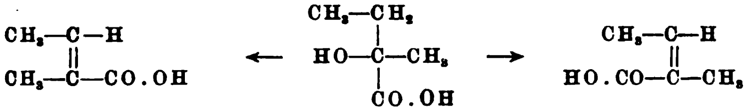
Wir beendigen diesen Abschnitt damit, darauf hinzuweisen, daß Fischer auch schon mit Erfolg die Synthese optisch-aktiver Polypeptide begonnen hat und daß auch die Isomeriefrage der Verkettung von Fettsäureresten durch Ammoniak in einem charakteristischen Falle von G. Ciamician[1]) studiert wurde, der zwei α-Imidodipropionsäuren mit ihren entsprechenden Monoamiden (I) und ein Imid (α,δ-Diketopiperazin[2]) ergeben hat:

I. 

II. 

II. Typus der Äthylenbindung.

Bei der Zersetzung von tertiären α-Oxysäuren in der Hitze entstehen ungesättigte Säuren. So lieferte nach E. E. Blaise und P. Bagard[3]) die Äthyloxypropionsäure nahezu gleiche Mengen Tiglin- und Angelikasäure:



Bei der α-Äthyl-α-oxybuttersäure wurde ausschließlich das labile Isomere gebildet. Die meisten chemischen und physikalischen Agenzien riefen eine Umlagerung der labilen in die stabile Form hervor. Nur bei der Einwirkung der Brommagnesiumverbindungen auf die Ester der labilen Säuren blieb sie aus, so daß die so gewinnbaren gut kristallisierenden Amide zur Charakteristik der labilen Isomeren dienen konnten. Der Unterschied in den Siedepunkten der beiden stereoisomeren Säuren oder deren Ester nimmt mit wachsendem Molekulargewicht ab, die relative Beständigkeit der labilen Formen zu, ebenso die Beständigkeit der labilen Bromderivate. Gegen Halogenwasserstoff aber sind alle labilen Formen sehr empfindlich, wie sie denn auch durch Phosphorpentachlorid quantitativ in die Chloride der stabilen Säureform verwandelt werden.

In Fortsetzung[4]) seiner Arbeiten in der Gruppe der Zimtsäuren faßt E. Erlenmeyer[5]) seine Resultate dahin zusammen: Es existieren sechs sowohl kristallographisch als auch sonst verschiedene Zimtsäuren:

---

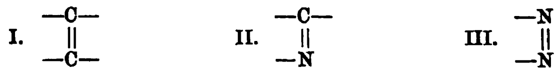
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3959. — [2]) C. A. Bischoff. Ibid., 25, 2953. — [3]) Compt. rend. 142, 1087. — [4]) Dieses Jahrb. XV, S. 141 (1905). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 285, 788, 1570.

1. **Isozimtsäure** von **Erlenmeyer** sen., Schmelzp. 37 bis 38°.
2. **Allozimtsäure**, Schmelzp. 38°.
3. **Isozimtsäure** von **Liebermann**, Schmelzp. 59°.
4. **Trikline Zimtsäure**, Schmelzp. 80°.
5. α-**Zimtsäure** aus **Storax**, Schmelzp. 134 bis 135°.
6. β-**Zimtsäure** aus **Storax**, Schmelzp. 132 bis 133°.

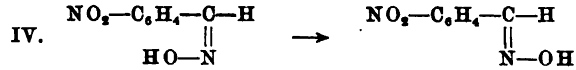
Dazu kämen seiner Meinung nach noch die Isozimtsäure aus einem leichter löslichen Brucinsalz, die sich in der Kristallform nur wenig von der Liebermannschen Säure unterscheidet, und die „synthetische" Säure, deren Verschiedenheit von der Storaxsäure sowohl bei der Kristallisation als bei der Salzbildung mit Brucin deutlich in Erscheinung tritt. Über die Rolle, die die Brucinsalze in Erlenmeyers Darlegungen spielen, haben sich W. Marckwald und R. Meth[1]) geäußert und konstatiert, daß das eine „isomere" Salz ein „saures" ist.

III. Stereoisomere Stickstoffkörper.

Die größte Analogie mit dem eben abgehandelten Äthylentypus (I) zeigen bekanntlich die Vertreter des Oxim- (II) und Diazotypus (III):



Unter dem Einfluß des Lichtes gehen die Nitrobenzantialdoxime (IV) in die Synformen über:



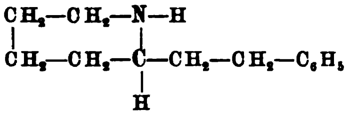
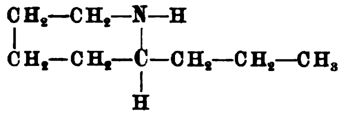


R. Ciusa[2]) beobachtete das analoge Verhalten des Tribromdiazobenzolcyanids (V), wobei die labile Synform, gelbe Schuppen, Schmelzp. 59°, die stabile Antiform, dunkelrote Nädelchen, Schmelzpunkt 147°, lieferte. Damit ist eine neue Stütze für die von den Entdeckern dieser Isomerie (Hantzsch und Schulze[3]) aufgestellten Raumformeln erbracht worden.

Die Isomerieverhältnisse des dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs erfreuen sich noch immer nicht der wünschenswerten Sicherheit. A. Ladenburg scheute keine Mühe, um sichere Repräsentanten dieses Typus zu finden. Wir haben hierüber vor

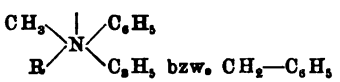
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1570, 1966, 2598. — [2]) Atti Accad. Lincei Roma 15, II, 136. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 666.

zwei Jahren[1]) ausführlich anläßlich der Stilbazolin (I) - Isomerie berichtet:

I.  II. 

Es waren die drei Formen: l- mit $\alpha_D = -11{,}5^0$, d- mit $+12{,}16^0$ und l-iso mit $-5{,}4$ bis $5{,}8^0$ isoliert worden. Nunmehr ergab das genauere Studium des Coniins (II) folgende Resultate. Das gesuchte Isoconiin muß stärker drehen als das d-Coniin, und das synthetische Coniin ist diese gesuchte Isomere. Beide sind rechtsdrehend, letzteres zeigt etwa 4⁰ mehr und geht durch Erhitzen mit Kali oder für sich in ersteres über. Das d-Coniin konnte auf 300⁰ erhitzt werden, ohne sein Drehungsvermögen zu ändern. Im Aussehen und im Schmelzpunkt der Salze sind Unterschiede zwischen diesen beiden Rechtsisomeren nicht gefunden worden.

Der asymmetrische fünfwertige Stickstoff ist wiederum einerseits von E. Wedekind[2]), andererseits von H. O. Jones bearbeitet worden. Letzterer[3]) tritt nun auch für die „pyramidale" Konfiguration ein. Gemeinsam mit M. B. Thomas[4]) hat er ein größeres Material einer zusammenhängenden Reihe von Drehungs vermögen der Allyl- und Benzylkombinationen geliefert.



R = 1. $-CH_2-CH_3$
2. $-CH_2-CH_2-CH_3$
3. $-CH(CH_3)_2$
4. $-CH_2-CH(CH_3)_2$
5. $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

In beiden Reihen zeigt sich ein wohl charakterisiertes Maximum des Drehungsvermögens bei dem zweiten Gliede, der Propyl- und Isopropylverbindung. Bei der Allylkombination ist der Wert fast gleich, in der Benzylkombination aber stark verschieden. Der Einfluß der Konzentration war, soweit studiert, nur gering. Die Jodide zeigten in Chloroform höhere Werte als in Alkohol und racemisierten sich in ersterem mit wechselnder Geschwindigkeit.

Über die Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen des obigen Typus hat E. Wedekind[5]) gearbeitet und sie als monomolekulare Reaktion, die praktisch einseitig verläuft, nachgewiesen. Aus der Diskussion mit H. Goldschmidt[6]) ergibt sich, daß hierin kein zwingender Beweis dafür liegt, daß die Salze primär Spaltung erlitten. Goldschmidt präzisiert das theoretische Resultat dahin: Die Wärmetönung der Racemisation ist gleich Null,

---

[1]) Dieses Jahrb. XIV, S. 151 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 474, 481, 4437. — [3]) Journ. Chem. Soc. 87, 1721. — [4]) Ibid. 89, 280. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 330, 515. — [6]) Ibid., S. 416, 516.

was beweist, daß für Mischungen optischer Antipoden Proportionalität zwischen dem osmotischen Druck und der Temperatur besteht. Daß diese Proportionalität auch für die Konzentration gilt, ist molekulartheoretisch sehr wahrscheinlich und von Landolt empirisch bewiesen worden.

Von Einfluß auf die Autoracemisation ist die Natur der Anionen: Chloride, Bromide und Jodide, letztere mit der größten Geschwindigkeit, zeigen sie in Chloroformlösung; das Nitration aber ergibt ein optisch beständiges Salz. Gemeinsam mit E. Fröhlich[1]) hat E. Wedekind durch erneute Aktivierungsversuche den Beweis erbracht, daß die oben erwähnten Werte Jones' für die Äthylmethylbenzylphenylkombination nicht die richtigen sind. Der Unterschied zwischen der Äthyl- und der Propylkombination ist für das Kation jedenfalls nicht 266° in den molekularen Drehwerten, sondern kleiner.

Zur Überleitung in das folgende, der Tautomerie gewidmete Kapitel, können wir es uns nicht versagen, aus Ostwalds „Leitlinien" einige die ganze Sachlage sehr gut charakterisierende Sätze wiederzugeben: „... Die Stereochemie[2]) hat sich im großen und ganzen bisher so gut und allgemein bewährt, daß gar kein Zweifel darüber bestehen kann, daß die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen wirklich mit sehr großer Annäherung durch diese Formeln dargestellt wird. — Die Systematik[3]) der organischen Verbindungen wird ihre hypothesenfreie Darstellung dadurch finden können, daß man auf Grund der Zusammensetzung und des Energieinhalts zunächst den Mannigfaltigkeitscharakter der stabilen Formen festzustellen haben wird. Noch zu schaffen ist die Lehre von den instabilen Zwischenformen, durch welche erst eine vollständige Übersicht der bekannten und möglichen Stoffe gewonnen wird. Für verhältnismäßig geschwinde Vorgänge verhalten sie sich wie bestimmte Stoffe von bestimmten spezifischen Eigenschaften. Je langsamer aber die Vorgänge werden oder je kürzer die zur gegenseitigen Umwandlung erforderliche Zeit z. B. durch Katalysatoren etwa gemacht wird, um so mehr verwischt sich die Selbständigkeit der einzelnen Formen, und schließlich besteht nur eine einzige, deren Eigenschaften gemeinsam durch die jener Einzelstoffe bestimmt werden. Es sind einige organische Verbindungen ... bekannt, bei denen diese gegenseitigen Umwandlungen so schnell erfolgen, daß man die Einzelstoffe gar nicht hat isolieren können. Diese Stoffe reagieren wegen dieser Beschaffenheit den Formeln ihrer

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4437. — [2]) S. 149. — [3]) S. 156.

beiden isomeren Bestandteile gemäß, und es haben über ihre Natur vielfache Erörterungen stattgefunden, bis man sie unter dem Namen der tautomeren Stoffe zu systematisieren gelernt hatte. Ferner besteht die Eigentümlichkeit, daß die Tautomerie an den flüssigen Zustand geknüpft ist, während feste Stoffe bestimmten Formen entsprechen. Dies rührt daher, daß gegenseitige Lösungen aus zwei oder mehreren isomeren Stoffen (als welche die Tautomeren aufgefaßt werden müssen) nur im flüssigen Zustande vorkommen, nicht aber im festen. Hieraus ergibt sich das für die gewöhnlichen Auffassungen höchst wunderliche Resultat, daß die Konstitution und Formel einer chemischen Verbindung davon abhängt, ob diese im festen oder flüssigen bzw. gelösten Zustande vorliegt. Diese Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Isomeren lassen erkennen, daß neben der absolut beständigsten Form noch relativ beständige Nebenformen möglich sind, auf deren Existenz und Darstellung die künftige allgemeine Theorie der organischen Verbindungen wird angemessene Rücksicht nehmen müssen. Die als Funktion der Zusammensetzung und des Energieinhaltes erscheinende „Existenzfunktion" der organischen Verbindungen wird somit eine ziemlich eigentümliche Beschaffenheit aufweisen, indem sie bei gegebener Zusammensetzung nicht beliebige Energiewerte einzuführen gestattet, sondern nur eine endliche Anzahl diskret liegender Einzelwerte.

Tautomerie.

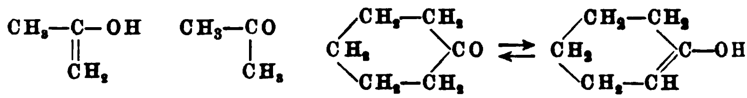
Aus den Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen, die von E. C. C. Baly und C. H. Desch[1]) weiter[2]) festgelegt wurden, sind für die Tautomeriefrage folgende von Bedeutung: Weder die reinen Keto-, noch die reinen Enolformen der aliphatischen tautomeren Verbindungen zeigen im ultravioletten Teile des Spektrums einen Absorptionsstreifen. Man erhält ihn aber, wenn beide Formen im dynamischen Gleichgewicht sind. Die Dauer des Streifens ist ein Maß für die Zahl der gerade in Umwandlung begriffenen Molekeln. Alkali erhöht sie, Säure vermindert sie. Diese Resultate sind unabhängig von der Hydrolyse oder Ionisation. Der Absorptionsstreifen verdankt seine Entstehung dem Bindungswechsel, und man kann sich ein Bild dieses Zusammenhanges auf Grund der Vorstellung machen, daß das Atom als ein System von Elektronen zu betrachten ist. Die Wirkung des Lösungsmittels kann dahin gedeutet werden, daß sie die Anziehungskräfte zwischen den Atomen schwächt. Der reversiblen Umwandlung entspricht eine bestimmte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 484. — [2]) Dieses Jahrb. XIV, S. 157 (1904); XV, S. 151 (1905).

Schwingung oder ein bestimmter periodischer Vorgang, der mit den absorbierten Strahlen synchron ist.

Von Einzelfällen sind folgende zu erwähnen. Das sogenannte „Acetonnatrium“, das aus Natrium und sehr verdünntem Aceton entsteht, ist nach M. Taylor[1]) kompliziert zusammengesetzt und entspricht nicht der Formel I:

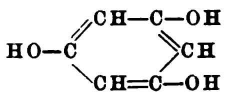
I. II. III. IV.



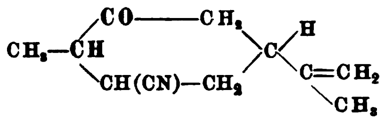
Auch gegen Grignards magnesiumorganische Verbindungen reagiert Aceton nicht nach der Form I als „Isopropenylalkohol“. Es bleibt also bei der Ketoform II des Acetons. Für cyklische Monoketone (III) fehlte es seither an Beobachtungen über Tautomerie, während sie bei Di- und Triketonen bestimmt auftritt. Nunmehr hat C. Mannich[2]) das Cyklohexanon (III) durch direkte Acetylierung in das Acetat des Δ^1-Tetrahydrophenols (IV) übergeführt.

Für das Phloroglucin (V) hat unter Benutzung der oben geschilderten Absorptionsspektren E. P. Hewitt[3]) nachgewiesen, daß es in neutralen (Äther-)Lösungen in beiden Formen, aber überwiegend in der Enolform vorhanden ist:

V.

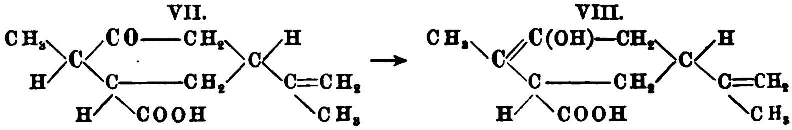


VI.



Er bezeichnet dies Verhältnis als „dynamische Isomerie“, ebenso wie A. Lapworth[4]), der ein solches, und zwar gleichfalls umkehrbares, für das Cyandihydrocarvon (VI) und die beiden aus ihm erhältlichen stereoisomeren Carbonsäuren (VII) konstatierte:

VII. VIII.



Diese Tautomerie ist insofern besonders interessant, als sie von dem Verschwinden der Asymmetrie des einen Kohlenstoffatoms begleitet ist, falls sie sich im Sinne von VIII an den fettgedruckten Atomen vollzieht.

---

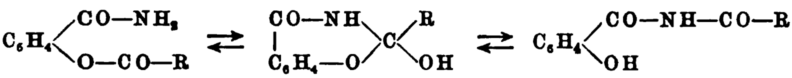
[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 1258. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1594; vgl. E. Rosenlew, ibid., S. 2202. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 730. — [4]) Journ. Chem. Soc. 89, 945.

Eine „labile Isomerie“, die J. M. Connan und A. W. Titherley[1]) bei den Acylderivaten des Salicylamids entdeckt haben, wird von ihnen im Sinne der Tautomerie:

$$\underset{\text{Labil, Schmelzp. }144^{0}}{\overset{\text{IX.}}{C_6H_5{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CO{-}NH_2}} \longrightarrow \underset{\text{Stabil, Schmelzp. }208^{0}}{\overset{\text{X.}}{C_6H_5{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ NH}{\backslash OH}}}}$$

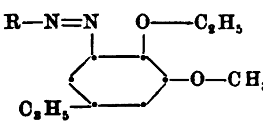
diskutiert, schließlich jedoch auf strukturelle Veränderung hinausgeführt, indem die stabile Form (XIII) aus der labilen (XI) über eine mehr oder weniger unbeständige Zwischenform XII entstehen soll. Mit Rücksicht auf letztere bezeichnen sie diese Phänomene als „Metoxazontautomerie“:

XI. XII. XIII.

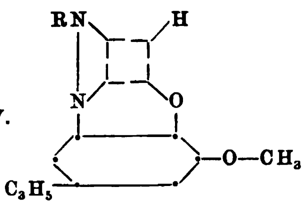


Für die Azoeugenole, deren Äther der Form XIV entsprechen, während die Acylderivate durch die Struktur XVI wiedergegeben werden, nehmen G. Oddo und E. Puxeddu[2]) im Sinne von Oddos „Mesohydrie“-Hypothese[3]), eine desmotropische Zwischenform (XV) an, die den Muttersubstanzen der freien Azoeugenolen entspricht. In ihr soll das Zeichen —< andeuten, daß eine Valenz des betreffenden Elementes sich spaltet und sich statt mit einem mit zwei benachbarten Atomen verbindet. So vermögen die „Oxyazoverbindungen“ zwei verschiedene Reihen von Derivaten: O- und N-Substitute, zu liefern, und zwar durch Ersatz des „mesohydrischen“ Wasserstoffatoms:

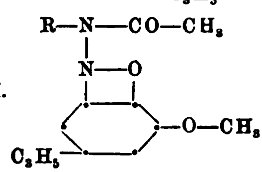
XIV.



XV.



XVI.



[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 1318. — [2]) Gazz. chim. ital. 36, II, 1. — [3]) Vgl. oben, S. 129.

Bei dem Übergange dieser drei „desmotropischen" Typen ineinander bleibt, wie man sieht, der Benzolkern ganz unbeteiligt.

Wir schließen dieses Kapitel mit dem Hinweise auf die kritische Beleuchtung, die A. Michael[1]) der Isomerie- und Tautomeriefrage zuteil werden ließ. Die neu entdeckte zweite Form eines Oxalessigsäuremethyläthers (XVII) — Wislicenus und Grossmann[2]): Schmelzp. 74 bis 76°; Michael: Schmelzp. 85 bis 87° — entspricht nicht der durch die Formel XVIII bedingten

XVII. $CH_3—O—CO—CH_2—CO—CO—O—CH_3$ XVIII. $\begin{matrix} CH_3—O—CO—C—H \\ \| \\ CH_3—O—CO—C—OH \end{matrix}$

Äthylenstereoisomerie. Die beiden Isomeren verhalten sich nämlich ganz anders als die dem Typus XVIII entsprechenden bekannten Äthoxymaleïn- und Äthoxyfumarsäuren. Auch die Tautomerie bzw. das Auftreten von drei Enolisomeren beim Formylphenylessigester spricht gegen die Zulässigkeit und Zulänglichkeit der Äthylenstereoisomerie in derartigen Fällen.

Pseudomerie.

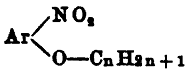
Es macht, wie wir eben gesehen haben und wie auch Michael betont, den Eindruck, daß man dem „Tautomerie"-Begriff zu viel zuschiebt, ebenso wie das früher mit der „physikalischen" Isomerie der Fall war. Wir wollen daher fürs erste in diesem neu in unsere Berichterstattung eingeführten Kapitel jene Fälle zusammenfassen, bei denen es sich um wesentliche Unterschiede im chemischen Charakter der beiden Formen handelt. Wir schließen uns[3]) der Definition von A. Hantzsch an, nach der der Begriff „Pseudomerie" nur das Verhältnis der bei der Salzbildung sich umlagernden Körper bezeichnen soll.

Seine Theorie der Pseudosäuren hat A. Hantzsch[4]) einerseits gegen H. Lundén[5]), andererseits gegen H. Euler[6]) verteidigt; gemeinsam mit H. Ley[7]) hat er dann die Frage beantwortet, welchen Zustand die Pseudosäuren in wässeriger Lösung besitzen. Es gelang nachzuweisen, daß auch so gut wie neutral reagierende Körper (Nitromethan) doch in wässeriger Lösung spurenweise elektrolytisch dissoziiert sind. Ferner wurde gefunden, daß die früher für neutral gehaltenen Alkalisalze, die sich von Pseudosäuren mit stärkerer Ionisationstendenz ableiten, stets schwach alkalisch reagieren. Eine „abnorme Hydrolyse", auf deren Un-

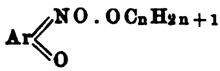
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 203. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 277, 376. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 120 (1905). — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 56. — [5]) Ibid. 54, 532. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1607, 2098, 2265, 2703. — [7]) Ibid., S. 3149.

möglichkeit H. Kauffmann[1]) hingewiesen hatte, ist also nicht vorhanden. Während wir die zwischen diesem Autor und A. Hantzsch stattgehabte Diskussion über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe unten im Kapitel „Physikalische Eigenschaften“ bringen, müssen wir hier die neueren Formen, die in der Gruppe der Nitrokörper[2]) aufgefunden wurden, beschreiben.

Die Nitrophenole haben sich bisher nur undeutlich und indirekt als Pseudosäuren zu erkennen gegeben. Nun sind von ihnen zwei strukturverschiedene Ester als echte tautomere Verbindungen erkannt worden:

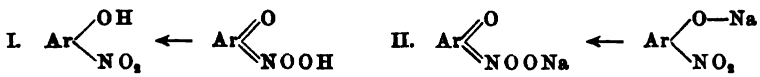


Echte Nitrophenoläther
Benzolderivate, farblos.



Aci-Nitrophenoläther
Chinonderivate, farbig.

Die ersteren sind ja in zahlreichen Fällen bekannt, die letzteren entstehen bei der Alkylierung der Silbersalze der Nitrophenole. Sie entstehen gegenüber den farblosen Hauptprodukten nur in minimaler Menge oder können nur in solcher gefaßt werden, da sie unter allen Umständen auch in indifferenten Lösungsmitteln und bei tiefer Temperatur spontan mehr oder minder schnell in die echten Ester sich umlagern. Durch aktive Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol) werden sie rasch verseift und endlich kristallisieren sie viel schlechter als die echten Äther. Sie sind von intensiv roter Farbe, die Schmelzpunkte liegen mindestens 20° niedriger als die der Isomeren, sie sind leichter löslich als diese. Am beständigsten erschien der Orthonitrophenoläther. Die Verseifung erfolgt außerordentlich rasch und natürlich um so schneller, je „stärker“ das betreffende Nitrophenol ist. So wird der Trinitrophenoläther durch Wasser am raschesten, der o-Nitroäther am langsamsten gespalten, durch Alkali oder Soda aber auch letzteres fast momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur. Entsprechend dem obigen Formulierungsschema erscheint dann auch das Verhältnis der freien Nitrophenole zugunsten der farblosen Wasserstoffverbindung (I), das der Alkali- und Erdalkalisalze fast total zugunsten der



intensiv gefärbten Chinonform (II) verschoben.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 47, 618; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2468. — [2]) A. Hantzsch, H. Gorke, ibid. 39, 1073.

Die Beobachtungen Balys[1]) bestätigten die Hantzschsche Auffassung, daß die echten nicht isomerisierten Nitrophenolderivate im sichtbaren und unsichtbaren Spektrum optisch identisch und von den aci-Formen verschieden sind.

Polymerie.

Vom Verhältnis 2 Anthracen $\rightleftarrows$ Dianthracen wurde im Vorjahre[2]) berichtet, daß es sich um eine umkehrbare photochemische Reaktion im homogenen System handelt. A. Pochettino[3]) untersuchte drei Proben, die verschiedene Eigenfarben und bei der Bestrahlung mit elektrischem Licht verschiedene Fluoreszenzfarben zeigten. Das reinste Präparat war weiß und fluoreszierte violett. Beim Bestrahlen wurden Elektronen ausgesandt. Der photoelektrische Effekt nahm mit der Zeit ab, erschien aber nach dem Aufbewahren im Dunkeln in alter Stärke. Diese „Ermüdungserscheinungen" wurden genauer studiert. Es ist nicht angängig, sie dadurch zu erklären, daß das Dianthracen, das im ultravioletten Licht entsteht, keinen photoelektrischen Effekt gibt, denn die Umwandlung geht nur sehr langsam vor sich.

Ein neuer Fall, daß Licht polymerisiert, ist von F. Sachs und S. Hilpert[4]) mitgeteilt worden. Es handelt sich um das von Thiele und Escales[5]) entdeckte 2,4-Dinitrostilben, das sowohl in Lösung wie in fester Form

$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3-CH=CH-C_6H_5$$

vom monomeren in den bimeren Zustand, Schmelzp. 199 bis 200°, durch gewöhnliche Belichtung übergeführt werden kann.

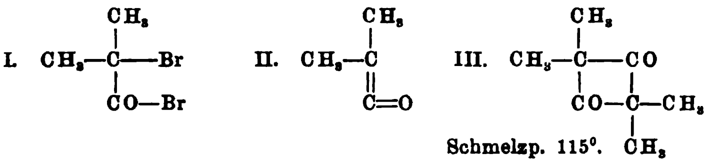
Von technischem Interesse ist das Polymerieverhältnis beim Formaldehyd. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[6]) haben sich ein Verfahren patentieren lassen, nach dem der monomere gasförmige Formaldehyd aus seinen polymerisierten Stufen entwickelt werden kann. Es handelt sich hierbei um die Mitwirkung von Metallsuperoxyden. Mit Natriumsuperoxyd tritt die Reaktion so intensiv ein, daß ein Gemisch mit Paraformaldehyd schon durch Luftfeuchtigkeit bald unter explosionsartigen Erscheinungen und lebhafter Aldehydentwickelung zersetzt wird.

---

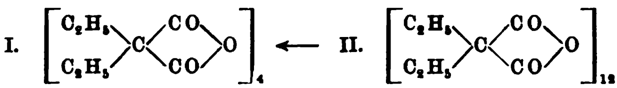
[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 518. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 156 (1905). — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 15, I, 355; II, 171. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 899; vgl. P. Pfeiffer und J. Monath, ibid., S. 1304. — [5]) Ibid. 34, 2842. — [6]) D. R.-P. 177053.

S. Gärtner[1]) erhielt ein in Wasser lösliches „Polychloral“ durch Einwirkung von Pyridin oder anderen Aminen auf Chloral; ferner[2]) ein neues festes Chloral aus Chloralhydrat oder Chloralkoholat und konzentrierter Schwefelsäure, das bei weiterer Behandlung das gewöhnliche flüssige Chloral und schließlich in dritter Phase das zuvor genannte feste Chloral lieferte. Die beiden Modifikationen sollen als Hypnotika und Anästhetika verwendet werden.

Zur Polymerisierung kommt es bei den Ketonen viel schwieriger als bei den Aldehyden mit ihrem „beweglichen“ Wasserstoffatom. Neuerdings haben H. Staudinger und H. W. Klever[3]) aus Bromisobutyrylbromid (I) und Zink das Dimethylketon (II) als leicht bewegliche weingelbe Flüssigkeit erhalten, die bei —20° haltbar ist, bei Zimmertemperatur aber unter Entfärbung ziemlich rasch in das von Wedekind und Weisswange[4]) schon früher aus Isobutyrylchlorid und Triäthylamin dargestellte Diketon (III) überging:



Über das tetra- und das dodekamere Anhydrid der Diäthylmalonsäure berichteten A. Einhorn und H. von Diesbach[5]):

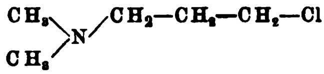


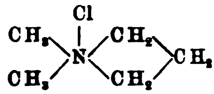
Das erstere kristallisiert, schmilzt unter Zersetzung bei 220° und entsteht neben Kohlensäure und Diäthylessigsäureanhydrid aus II beim Kochen in einem indifferenten Lösungsmittel. Das Dodekamere ist amorph, schwach gelblich gefärbt, schmilzt schon zwischen 80 und 85° und wurde aus dem Diäthylmalonylchlorid und wässeriger Pyridinlösung erhalten. Offenbar hat man es hier mit der durch die Spannung im hypothetischen Viererring des monomeren Körpers erzeugten Tendenz zu tun, die „Valenzwinkel“ wieder ihrer ursprünglichen Größe zu nähern. In diesem Sinne würde I einen Ring mit 16, II einen solchen mit 48 Gliedern darstellen.

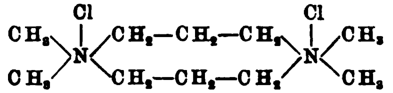
---

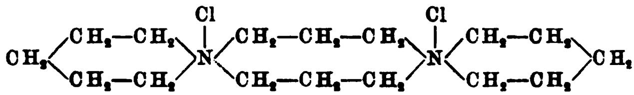
[1]) D. R.-P. 165984. — [2]) D. R.-P. 170534. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 969. — [4]) Ibid., S. 1631. — [5]) Ibid., S. 1222.

In der Gruppe der **Stickstoffverbindungen** haben neuerdings L. Knorr und P. Roth[1]) den Ringschluß aus γ-Chlorpropyldimethylamin (I) nicht im Sinne der einfachen Formel II, sondern der bimeren III des Achterringes aufgefaßt, und analog damit haben H. Hörlein und R. Kneisel[2]) eine Polymerisation des γ-Chlorpropylpiperidins zum Achterring IV beschrieben:

I. 

II. 

III. 

IV. 

Nach experimentellen Mitteilungen von S. Gabriel und J. Colman[3]) ist aber die Existenz dieses Achterringes noch nicht erwiesen.

Auf die Bedeutung der Polymerisation und Entpolymerisation bei den Lösungsvorgängen hat P. Walden[4]) aufmerksam gemacht; wir werden darauf unten im Abschnitt über „Regelmäßigkeiten“ noch zurückkommen.

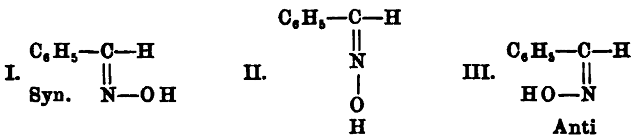
Umlagerungen.

Ein neues Verfahren zur Beobachtung von Umwandlungspunkten stützen K. Beck und K. Ebbinghaus[5]) auf die folgende Erscheinung. Schmilzt man eine Substanz, die in verschiedenen Modifikationen im festen Zustande auftreten kann, in einem Reagenzglas, so beobachtet man beim Erstarren der Schmelze im Kühlbade beim allmählichen Sinken der Temperatur eine augenfällige Veränderung der Struktur der erstarrten Schmelze. Es gibt eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher der Beschlag und unterhalb welcher Loslösung der Substanz von den Gefäßwandungen erfolgt. Von den Einzelbeobachtungen erwähnen wir die bei den beiden Antiformen[6]) des α-Anis- und α-Benzaldoxims gemachten. α-Anisaldoxim, Schmelzp. 63°, zeigte den Umwandlungspunkt 20° und schmolz nach dem Versuch unverändert; beim α_1-Anisaldoxim, Schmelzp. 45°, lag der Umwandlungspunkt weit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1422. — [2]) Ibid., S. 1429. — [3]) Ibid., S. 2875. — [4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 681. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3870. — [6]) E. Beckmann, Ibid. 37, 3043; Zeitschr. f. physikal. Chem. 48, 674.

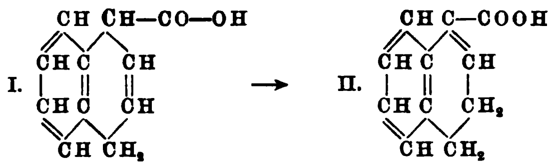
niedriger, nämlich zwischen 12 und 13°. Es scheint sich also bei dieser feinen Isomerie zweier Antiformen möglicherweise noch um weitere „Modifikationen" zu handeln. Vom Benzaldoxim liegen bekanntlich auch drei Formen vor, während die „Stereoisomerie" nur die Zustände I und III gelten läßt:



Zwischen den beiden Antiformen, Schmelzp. + 5 und Schmelzp. 33°, liegen in bezug auf die Umwandlungspunkte die Beziehungen ganz analog.

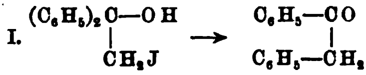
Über die Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines ev. Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung hat sich J. J. van Laar[1]) geäußert.

Das Natriumsalz der optisch aktiven Δ^2-Dihydro-1-naphtoësäure (I) wird in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Hydroxylionen in das Salz der inaktiven Δ^1-Säure (II) verwandelt:



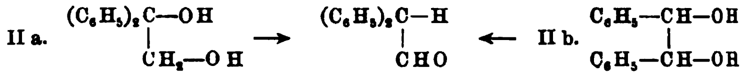
R. H. Pickard und J. Yates[2]) haben den Einfluß der „Stärke" verschiedener anorganischer und organischer Basen auf diese Reaktion untersucht und gefunden, daß die katalytische Beschleunigung der elektrischen Leitfähigkeit annähernd entspricht. Die Umwandlung erfolgt gleichartig bei den d- und l-Formen. Der Einfluß von Chlornatrium ist hier ähnlich wie bei der Katalyse der Esterverseifung. Der Methylester von I wird bei Gegenwart einer organischen Base in wasserfreiem Lösungsmittel schneller umgewandelt, als das Natriumsalz in Wasser.

Über die Wanderung der Phenylgruppen bei den Halohydrinen und den α-Glykolen hat M. Tiffeneau[3]) Beobachtungen gesammelt:

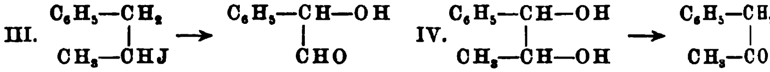


---

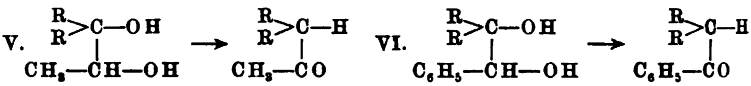
[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 64. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 89, 1484. — [3]) Compt. rend. 142, 1537; 143, 126.



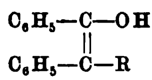
Das Jodid I liefert Desoxybenzoin, das ihm entsprechende Glykol IIa fast vollständig den Diphenylacetaldehyd. Hydrobenzoin (IIb) gibt gleichfalls Diphenylacetaldehyd. Ebenso gibt das Jodhydrin III Hydratropaldehyd, das Glykol IV aber Phenylaceton:



Diäthylmethyl- und Diphenylmethylglykol (V) liefern die Ketone:



Dialkylphenylglykole des Typus VI erzeugen die substituierten Acetophenone. Es ist also die Umwandlung der disekundären oder sekundär-tertiären α-Glykole in Ketone nur dann von einer intramolekularen Wanderung begleitet, wenn die intermediär entstehenden Alkohole, z. B. VII, ein aromatisches Radikal neben der Hydroxylgruppe enthalten:

VII. 

Abspaltungen.

Licht und Luft sind für die Beständigkeit so vieler organischer Präparate feindlich und doch fehlt es an einer systematischen Untersuchung des Einflusses dieser physikalischen und chemischen Faktoren. N. Schoorl und L. M. van den Berg[1]) haben bei den drei Halogenkörpern: Chloro-, Bromo- und Jodoform:

$CHCl_3$ $\qquad$ $CHBr_3$ $\qquad$ CHJ_3

gefunden, daß Licht allein den ersten Körper gar nicht zersetzt, den zweiten spontan, den letzten wohl nur infolge Gegenwart einer Spur Luft. Luft allein bei Ausschluß jeglichen Sonnenlichtes wirkte bei Temperaturerhöhung auf Jodoform schon nach $^1/_2$ Stunde, nach 1 Stunde war Jod abgeschieden. Bromoform wurde erst nach 1 Stunde schwach gelb, Chloroform war nach 4 Stunden unverändert. Speziell die Spaltungen des Bromoforms durch Luft

[1]) Pharm. Weekblad 43, 2, 8.

im Sonnenlicht bei Siedehitze lieferten Wasser, Kohlenmono- und -dioxyd, Bromwasserstoff und Brom. Jodoform in Chloroform gelöst, zeigte nach W. P. Jorissen und H. E. Ringer[1]) in Gegenwart von Sauerstoff im zerstreuten Sonnenlichte vollständige Zersetzung. Jod trat etwa zu 19 Proz. auf, dagegen bei der Bestrahlung durch Radiumbromid zu 75 Proz.

Der Zerfall gemischter Äther unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff läßt zich nach A. Michael[2]) durch folgende Regeln darstellen:

$$R—O—R' + HJ = R—OH + J—R'.$$

Enthält der Äther neben dem an Sauerstoff gebundenen Methyl ein anderes primäres oder sekundäres Alkyl, so bildet sich vorwiegend Methylhalogen und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, und zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und ein tertiäres Alkylhalogen. Kommen im Äther zwei primäre, zwei sekundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, und sind die betreffenden Radikale größer als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältnis, das dem „Verteilungsprinzip" entspricht. Auf letzteres kommen wir bei den „Additionen" zurück.

Über Kohlenoxydabspaltungen im allgemeinen berichteten auf Grund der vorhandenen Literatur und eigener Versuche A. Bistrzycki und B. v. Siemiradzki[3]). Sie unterscheiden sieben Gruppen:

1. aus Ameisensäure und ihren Derivaten, z. B.
$$H.CO.O.CH_3 = CO + HO.CH_3;$$
2. aus α-Oxysäuren und ihren Derivaten, z. B.
$$(C_6H_5)_2C(OH)COOH = CO + (C_6H_5)_2CO + H_2O;$$
3. aus Oxalsäure und ihren Abkömmlingen, z. B.
$$C_2H_5O.CO.CO.OC_2H_5 = CO + CO(OC_2H_5)_2;$$
4. aus anderen α-Dicarbonylverbindungen, z. B.
$$C_6H_5.CO.COOH = CO + C_6H_5.COOH;$$
5. aus tertiären Säuren, z. B.
$$(C_6H_5)_3CCOOH = CO + (C_6H_5)_3C.OH;$$
6. aus sekundären und primären Säuren;
7. aus Ketonen und Aldehyden;

die letzteren sind sehr vereinzelt und fraglicher Natur. Als abspaltendes Agens fungiert zumeist Schwefelsäure. Beim Vergleich der Gruppe 5 und 6 macht sich insbesondere der den Zerfall begünstigende Einfluß von gehäuften Phenylgruppen bemerkbar.

[1]) Chem. Weekblad 2, 799. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2569, 2785, 2789; vgl. L. Henry, ibid., S. 3677. — [3]) Ibid., S. 51.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd und Bromwasserstoff aus dem α-**Brom-α-phenylacetessigester** führt zu **Atropasäureester**(I):

$$\begin{matrix} CH_3\text{—}CO\text{—}CBr(C_6H_5) \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO \\ \\ HBr \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2{=}C(C_6H_5) \\ | \\ \text{I.}\quad CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2\text{—}C(OH){=}C\text{—}C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ O\text{————————}CO \end{matrix}$$

Teilweise findet, wie O. **Dimroth** und M. **Ebbe**[1]) nachwiesen, eine Umlagerung und Abspaltung von Alkohol statt, so daß **Phenyltetronsäureester** (II) entsteht.

Die **Reaktionskinetik** der **Kohlensäureabspaltung** aus **Trichloressigsäure** in Anilinlösung haben H. **Goldschmidt** und R. **Bräuer**[2]) studiert:

$$CCl_3C\text{—}COOH = CO_2 + CHCl_3$$

und als Reaktion erster Ordnung erkannt.

Aus dem neuen Material, das die technisch so wichtigen Abspaltungen, die **Gärungen**, betrifft, führen wir folgendes an, das E. **Buchner**[3]) zu danken ist. Die **Milchsäurebakterien**, speziell *Bacillus Delbrücki*, bewerkstelligen die Spaltung des Zuckers zu Milchsäure mit Hilfe eines von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbaren Enzyms der „Milchsäurebakterienzymase". Dieses **Dauerpräparat** liefert sowohl mit Rohr- als mit Malzzucker immer **inaktive** Säure, während früher **Kownatzki** mit dem lebenden Bazillus l-Säure aus beiden Zuckern, **Emmerling** neben viel inaktiver Säure wenig d-Säure aus Rohrzucker erhalten hatte. Die Bildung von **Fuselöl** bei **Acetondauerhefe-Gärung** ist nach **Buchner** und **Meisenheimer** äußerst gering, nach H. **Pringsheim**[4]) tritt solche überhaupt nicht ein. Auf Spaltungen, die die Zucker im **oxydierenden** Sinne erleiden, kommen wir im übernächsten Kapitel noch zu sprechen.

Zahlreich sind auch Abspaltungen studiert worden, an denen **stickstoffhaltige** Reste beteiligt sind. Die Überführung der **Aldoxime** in **Säurenitrile** gelingt nach W. **Borsche**[5]) durch Erhitzen mit **Bleioxyd**:

$$2\,R\text{—}CH{=}N\text{—}OH + PbO = H_2O + R\text{—}CH{=}N\text{—}O\text{—}Pb\text{—}O\text{—}N{=}CH\text{—}R$$
$$\longrightarrow 2\,R\text{—}CN + H_2O + PbO.$$

Die Loslösung der **Alkyle** vom **Stickstoff** mittels **Jodwasserstoffsäure** hat G. **Goldschmidt**[6]) genauer studiert. Die

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3928. — [2]) Ibid., S. 109. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 139; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3201 (m. J. Meisenheimer). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3713. — [5]) Ibid., S. 2503. — [6]) Monatsh. f. Chem. 27, 849.

Reaktion wird von einer großen Zahl Verbindungen mit den Resten $=N-C_2H_5$ und $=N-CH_3$ gezeigt. Die Geschwindigkeit schwankt innerhalb weiter Grenzen und ist abhängig von der Struktur des Kerns, von der Natur und der Stellung des Substituenten. Der Benzolkern kann die Haftfestigkeit einer oder zweier an dasselbe Stickstoffatom gebundener Methyle, wenn auch in geringem Maße, vermindern; der Eintritt eines zweiten Benzolrestes in das Aminoradikal steigert die Wirkung um ein Vielfaches, der Naphtalinkern ist von verschiedenem Einfluß, je nachdem die N-Reste die α- oder β-Stelle einnehmen. Beschleunigend wirkt der Eintritt negativer Substituenten. In der Parareihe wurde folgende wachsende Reihe beobachtet: Br; $CO.C_6H_4$; o-CO.OH; NO; CO; CO.OH (m. p.); CHO. — Der Eintritt eines zweiten Methyls in das Arylamin bewirkt eine durchschnittlich kleinere Labilität der beiden Methyle, umgekehrt aber wirkt er, falls das Aryl negativ substituiert ist. Die Äthylderivate sind stabiler als die Methylkörper. In Para(?)-Stellung scheinen negative Substituenten am stärksten, in Meta-Stellung am schwächsten zu beschleunigen. Von interessanteren Einzelfällen erwähnen wir noch, daß Methyldiphenylamin (I) in der gleichen Zeit viermal so viel Methyl abgibt als das ihm nahestehende Methylcarbazol (II):

$$\text{I.}\quad CH_3-N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}\qquad\qquad \text{II.}\quad CH_3-N\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}\!\!>$$

Antipyrin ist nach 6 Stunden unverändert, sein Dimethylamidoderivat, Pyramidon, hat nach 2 Stunden $^1/_4$ seines Methyls verloren.

Eine andere Gruppe von Spaltungen aromatischer Basen ist von C. A. Bischoff und E. Fröhlich[1]) publiziert worden. Es handelt sich um die Methylendiaryldiamine, die bekanntlich teilweise für sich oder unter dem Einfluß gewisser Agenzien in die tertiären Polybasen übergehen:

$$n\,C_6H_5-NH-CH_2-NH-C_6H_5 = n\,C_6H_5-NH_2 + \begin{bmatrix}C_6H_5-N-\\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2-\end{bmatrix}n.$$

Die Spaltungen durch Phenol und Resorcin entsprechen dem Schema:

$$2\,C_6H_5-OH + HN(R)-CH_2-NH(R) = C_6H_5-O-NRH_2$$
$$(\text{bzw. } C_6H_5-OH + HNRH) + HO-C_6H_4-CH_2-NH-R.$$

Es entstehen also Abkömmlinge des Oxybenzylalkohols, und zwar zumeist solche der Orthoreihe, indem der Phenolrest den einen basischen Rest verdrängt. In ähnlichem Sinne wirkte auch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3964.

Oxalsäurediphenylester, der niemals zu dem räumlich scheinbar begünstigten Ringschluß I, sondern zu den Spaltkörpern II führt:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_5-NH-CH_2-NH-C_6H_5 \\ C_6H_5-O-CO-CO-O-C_6H_5 \end{array} = 2\,C_6H_5-OH + \begin{array}{c} C_6H_5-N-CH_2-N-C_6H_5 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CO \end{array}$$

$$\text{II.}\ HO-C_6H_5-NH-C_6H_5 + C_6H_5-NH-CO-CO-NH-C_6H_5.$$

Ein besonderer Einfluß der R-Reste (Phenyl, o-, p-Tolyl, o-, p-Anisyl) ist nicht zutage getreten.

Die Anhäufung mehrerer gleicher Gruppen an einem Atom ist bekanntlich nur in wenigen Fällen dauernd. Analog wie der Methantricarbonester leicht Kohlensäure abgibt und zu Malonsäure führt und diese in der Wärme weiter zu Essigsäure gespalten wird, die erst bei hoher Temperatur zerfällt:

$$H-C(CO.OC_2H_5)_3 \longrightarrow C_2H_5OH + H_2C\begin{array}{l}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{array} \longrightarrow H_3C-COOH \longrightarrow CH_4$$

liefert bekanntlich auch Stickstofftricarbonester bei der partiellen Verseifung den Iminodicarbonsäureester:

$$N(CO.OC_2H_5)_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_5OH + HN(CO.OC_2H_5)_2.$$

O. Diels[1]), von dem diese Beobachtung stammt, hat neuerdings gemeinsam mit R. Wolf[2]) noch eine zweite Spaltung beobachtet, die u. a. durch wasserfreies Eisenchlorid hervorgerufen wird:

$$N(CO.OC_2H_5)_3 = CO(OC_2H_5)_2 + OC{=}N-CO.OC_2H_5.$$

Es entsteht also ein Isocyansäurederivat: „Carboxäthylisocyanat". Eine von denselben Forschern[3]) beobachtete Spaltung des Malonsäureesters, die zu dem merkwürdigen Gebilde C_3O_2:

$$CH_2(CO.OC_2H_5)_2 = 2\,C_2H_4 + 2\,H_2O + CO{=}C{=}CO$$

führt, werden wir bei den Sauerstoffverbindungen im speziellen Teil unseres Berichtes noch besprechen.

Eine wesentliche Verbesserung in den Spaltungen der Azogruppe:

$$R-N{=}N-R + 2\,H_2O = R-NH_2 + H_2N-R.$$

brachte E. Grandmougin[4]). Er benutzte als Reduktionsmittel das feste Natriumhydrosulfit. Es läßt sich nicht allein zu Konstitutionsbestimmungen der Azofarbstoffe, sondern auch, zumal es billiger als das Zinnsalz ist, zum präparativen Arbeiten verwenden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 376. — [2]) Ibid. 39, 686. — [3]) Ibid., S. 689. — [4]) Ibid., S. 2494, 3561, 3929.

Additionen.

In einer Reihe von Abhandlungen, die meist Additionen betreffen, zeigte A. Michael[1]) die Anwendung des schon oben erwähnten „Verteilungsprinzips“[2]). Dieses Prinzip soll nicht nur ermöglichen, die Anzahl der bei einer Reaktion sich bildenden Isomeren vorauszusagen, sondern auch ihre quantitativen Entstehungsverhältnisse annähernd abzuschätzen. Dem Prinzip liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die erste Phase eines jeden chemischen Vorganges in der Bildung der Kekuléschen Polymolekel[3]) besteht, bei deren Zerfall das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsaustausch konkurriert, vorausgesetzt, daß es sich dabei um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt. Nach van 't Hoff ist die Gesamtverwandtschaft, welche zwei Atome in der Molekel aufeinander ausüben, in eine mittelbare, durch direkte Bindung oder durch andere Atome vor sich gehende, und eine unmittelbare räumliche Wirkung zu zergliedern. Der Grad der Wirkung nimmt in folgender Reihe der Atomstellen ab:

1—2—3—5—6—4—7—(9—10—11)—8.

Das erste Beispiel über die Addition von Wasser an Hexin-2 soll die Anwendung des Prinzips illustrieren. Zergliedert man den Kohlenwasserstoff in betreff der Stellung der ungesättigten Atome gegenüber den übrigen und läßt aus beiden Reihen die Atome weg, die entweder gleichartig sind, oder deren Werte so nahe zusammenliegen, daß dadurch nur geringe Unterschiede in der Entropie der Reaktion bedingt werden:

			γ	β			3		5 6
5 6	4 5	3 4	2	1	2 3	I.	H	und	CH_3
CH_3—	CH_2—	CH_2—	C≡	C—	CH_3		5		3 4
4 5	3 4	2 3	1	2	3 4	II.	H	und	CH_3

so ergibt sich, daß der Einfluß auf Δ^β—C von I und auf Δ^γ—C von II in Betracht kommt. Nach obiger Skala des Gesamteinflusses steht Δ^β—C gegen das C-Atom der Methylgruppe in einer weniger einflußreichen Stellung als Δ^γ—C, während dieses Verhältnis in betreff ihrer positiven Wasserstoffatome gerade umgekehrt ist. Die fast ausschließliche Bildung eines einzigen Ketons ist schon deswegen ausgeschlossen, weil es sich um die Differenz der Wirkung von nur mittelbar gebundenen Atomen auf die ungesättigten Atome des Hexins handelt. Offenbar kommt aber auf Δ^β—C eine

---

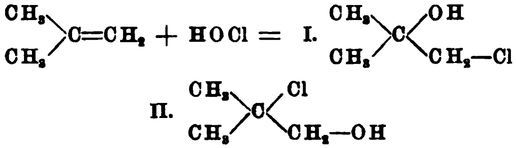
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2138 ff. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 341. — [3]) Lehrb. d. organ. Chem. 1, 142.

bedeutend positivere Wirkung als auf Δ^{γ}—C; bei der Schwefelsäureaddition muß daher vom negativen Rest (—O—SO_2—OH) mehr an das β—C-Atom treten. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte nach der Semicarbazidmethode ergab das Verhältnis:

β: 55—57 Proz. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_3$

γ: 45—43 Proz. $CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_2—CH_3$.

Die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten liefert nach A. Michael und V. L. Leighton[1]) fast nur den folgenden Körper I:



d. h. Alkene-1 führen zu Chlorhydrinen, bei denen das Chloratom an das endständige der beiden vorher ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden ist. Bei dieser in wässeriger Lösung sich vollziehenden Addition hat man nicht eine Spaltung der unterchlorigen Säure in die Addenden Cl und OH anzunehmen. Da die Polaritäten der letzteren nicht genügend weit auseinander stehen, müßte ja nach dem Verteilungsprinzip auch das isomere Chlorhydrin II in gewisser Menge entstehen. Die unterchlorige Säure aber wirkt als Elektrolyt mit den Ionen H und OCl, die entsprechend ihrer stark verschiedenen Polarität in der ersten Phase zu dem Gebilde III führen, das als unbeständiger Ester der unterchlorigen Säure im Entstehungsmoment sich exothermisch in IV umlagert:

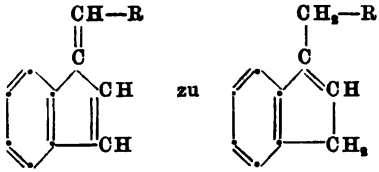


Im Aluminiumamalgam, kombiniert mit feuchtem Äther, fanden J. Thiele und seine Schüler[2]) ein ausgezeichnetes Mittel, um Fulvenkörper zu reduzieren, d. h. Wasserstoff anzulagern, falls die außerhalb des Ringes liegende Fulvendoppelbindung noch Phenyl oder Carboxyl trägt. Diese leichte Reduzierbarkeit wird auf den chinonähnlichen Aufbau und auf die Häufung der Doppelbindungen zurückgeführt. Zur Illustration mögen folgende Fälle dienen:

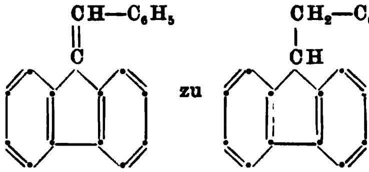
---

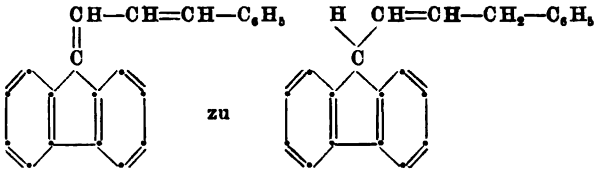
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2157. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 249 ff.; 348, 2, 16.

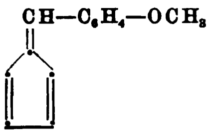
Reduzierbar

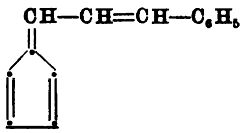


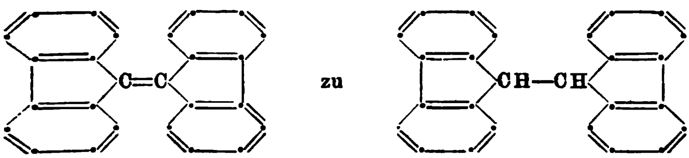
R = C_6H_5; COOH



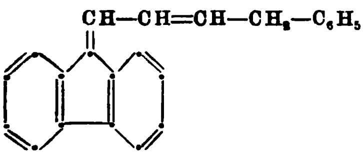


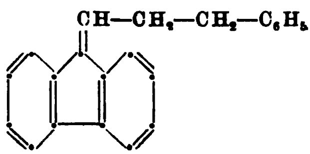


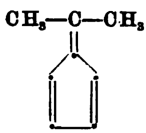


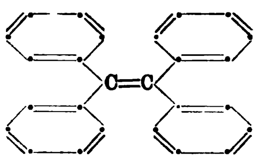


Nicht reduzierbar

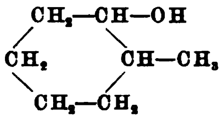
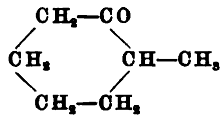


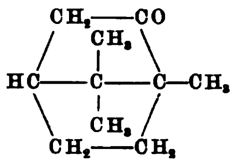




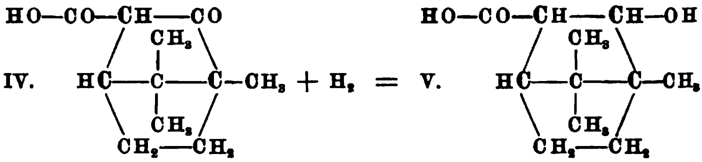


Die Addition von Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Nickel erzeugt bekanntlich aus aromatischen Substanzen die Hexahydrokörper. F. Raschig[1]) ließ sich die Verwendung von solchen zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen patentieren. Dahin gehören das Hexahydro-o-Kresol (I), das Methylcyklohexanon II, die nebeneinander aus o-Kresol entstehen und von denen letzteres vom Campher (III), dem gewöhnlichen Material zur Zelluloiddarstellung, sich nur durch das Fehlen der Brücke $CH_3—\overset{|}{\underset{|}{C}}—CH_3$ unterscheidet:

I.  II. 

III. 

Die Camphocarbonsäure (IV) zur Borneolcarbonsäure (V) zu reduzieren, ist neuerdings J. Bredt[2]) gelungen und zwar durch Elektroreduktion in alkalischer Lösung mit Kaliumamalgam als Kathode:



Die Addition von Wasserstoff an die Azogruppe und damit die Erzeugung von Benzidin und seinen Verwandten:

$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \longrightarrow NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$$

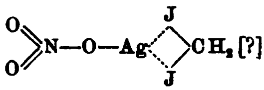
erzielt M. Bodenstein[3]) technisch und wirtschaftlich in vorteilhafter Weise, indem er den Azokörper in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure suspendiert und nach Zusatz von wenig Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium u. dgl. mit schwefliger Säure behandelt.

[1]) D. R.-P. 174 914. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. **348**, 200. — [3]) D. R.-P. 172 569.

Additionsprodukte der **Halogenwasserstoffsäuren** mit **organischen Sauerstoffverbindungen** hat D. Mc. Intosh[1]) dargestellt, deren wechselnde Zusammensetzung folgende Formeln zeigen:

	Schmelzpunkt Grad
$(CH_3.OH)_3(HCl_3)$	—64
$(CH_3.CO.OH)_2(HCl)_3$	—53
$(CH_3.CO.OC_2H_5)(HCl)_2$	—75
$(CH_3.CO.OC_2H_5)(HJ)$	—23
$(CH_3.CHO)_2(HCl)_3$	—18
$(CH_3.CHO)_2(HBr)_3$	—15
$(CH_3.CO.OC_2H_5)_2(HBr)_3$	—40
$(CH_3.CHO)_3(HJ)_2$	—32

Die Kombinationen **organischer Halogenide** mit **Silbernitrat** lehrten R. Scholl und W. Steinkopf[2]) kennen:

$AgNO_3.J.CH_2.CN,H_2O$; $AgNO_3.J_2CH_2$ = 

$AgNO_3.Br.CH_2.CN$

(····· = „Nebenvalenzen").

Halogene und **Perhalogenwasserstoffsäuren** haben A. Hantzsch und O. Denstorff[3]) an **Sauerstoffverbindungen** angelagert und zwar Jod und Brom an „ätherartig" gebundenen Sauerstoff und Perjod- und Perbromwasserstoff (HJ_n und HBr_n) an ungesättigte **Ketone** von der Art des **Dibenzalacetons**. Die Körper fallen beim Vermischen der Lösungen der Komponenten so gut wie momentan aus und zwar amorph, können aber auch kristallinisch erhalten werden. Alle sind tiefdunkel gefärbt. Der molekulare Zusammenhang ist außerordentlich locker.

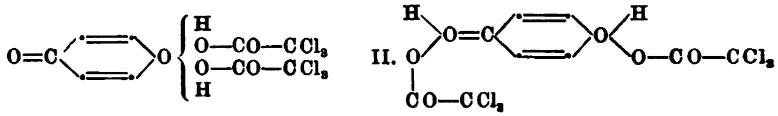
Aus G. Brunis Mitteilung[4]) über die Additionsverbindungen von **aromatischen Kohlenwasserstoffen** mit **Polynitrokörpern** (**Pikrinsäure** u. a.) geht hervor, daß solche sehr zahlreich sind. Die Aufstellung der Schmelzpunktskurven der Körpergemische gibt hiervon ein Bild und zeigt, daß manche Kohlenwasserstoffe sich in verschiedenen Molekularverhältnissen addieren. Die Zahl der in der Molekel vorhandenen selbständigen Benzolkerne scheint den Maximalwert der aufzunehmenden Pikrylchloridmengen anzugeben.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 588. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4393. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. **349**, 1; vgl. F. Feist, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3659. — [4]) Chem.-Ztg. **30**, 568.

Seitenketten beeinflussen, wie es scheint, nur die Leichtigkeit der Bildung bzw. die Beständigkeit.

Trichloressigsäure addiert sich an Dimethylpyron zu $C_7H_8O_2 . CCl_3 . CO . OH$ und $C_7H_8O_2 . (CCl_3 . CO . OH)_2$. Beide Körper weisen nach W. A. Plotnikow[1]) ein deutliches und bequem meßbares Leitvermögen in Chloroform, Benzol und Bromäthyl auf und zwar ist das zweite Additionsprodukt ein besserer Elektrolyt als das erste. Das Verhalten steht mit den „Koordinationsformeln" unter Annahme der Koordinationszahl 6 für Sauerstoff (I) im Einklang und nicht mit der Vierwertigkeit des letzteren (II):

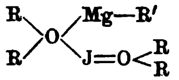


Wir müssen am Schluß dieses Kapitels noch auf die ausgedehnten systematischen Untersuchungen von B. Menschutkin[2]) über Ätherate hinweisen, in denen die Halogenverbindungen des Magnesiums den Kern bilden. Wasser wirkt sehr verschiedenartig und führt zu Verbindungen wie $MgBrOH . MgBr_2 . 2 Ae$ und $Mg . JOH . 2 Ae$. Große Wassermengen verdrängen den Äther unter Bildung von Kristallhydraten. Mit Estern entstehen Verbindungen des Typus $MgJ_2 . 6$ Ester. Im allgemeinen sind die Esterate des Bromids ärmer an Ester- und Wassermolekeln als die des Jodids, die Esterate des letzteren schmelzen höher. Bei der Untersuchung der Alkoholate ergaben sich große Differenzen in den Löslichkeitskurven der primären, sekundären und tertiären Derivate. „Kristallacidate" mit 6 Mol. Fettsäuren sind auch aus den Ätheraten erhalten worden. Sie sind weiße, allmählich gelb werdende Kristalle von bestimmten Schmelzpunkten, die einen Parallelismus mit denen der Säuren selbst zeigen. An der Luft zerfließen sie leicht. Auch Verbindungen mit Acetamid (6 Mol.), Acetanilid, Acetonitril, mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen, Anilin, Phenylhydrazin wurden aus den Diätheraten nach der Verdrängungsmethode teils dargestellt, teils durch Bestimmung der Löslichkeits- und Erstarrungskurven nachgewiesen. Von besonderem Interesse sind die Abkömmlinge der Kohlensäure: Urethan, das mit 4 und 6 Mol. sich an Magnesiumbromid bzw. Jodid addiert und Harnstoff, der analoge Verbindungen bildet. Kohlensäurediäthylester liefert mit dem Jodid das kristallinische Additionsprodukt $MgJ_2 . 3 CO(OC_2H_5)_2$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1794. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 167 (1905); Iswestija des Petersburger Polytechn. 4, 75—137; 5, 159—205, 317, 355; 6, 39—124.

W. Tschelinzeff[1]) beschrieb Ätherate der Alkylmagnesiumjodide mit 2 Mol. Äther, an deren Zustandekommen das dreiwertige Jodatom im Sinne der Formel



$R = C_2H_5$

beteiligt sein soll. Von Interesse ist die große Übereinstimmung, die die Zersetzungswärme[2]) dieser Ätherate durch Wasser in den verschiedenen Solventien zeigt. Wir geben sie in großen Kalorien:

R′	I. in Benzol	II. in Benzin u. Hexan	III. in Äther
C_2H_5	56,1	58,6	58,1
n-C_3H_7	57,6	60,6	61,0
i-C_4H_9	54,1	57,4	56,3
i-C_5H_{11}	55,3	58,8	58.3

Hieraus ergibt sich die Identität der nach Grignard aus Magnesium, Jodiden und Äther (III) dargestellten Ätherate mit der von Tschelinzeff in zwei Phasen erhaltenen. Letzterer Forscher verwandelt zuerst die Jodide und Magnesium katalytisch durch tertiäre Amine in indifferenten Lösungsmitteln (I und II) in individuelle ätherfreie, feste Verbindungen und führt diese dann durch überschüssigen Äther in die Ätherate über, was fast momentan sich vollzieht.

Substitutionen.

Von allgemeinerem Interesse ist die Rolle, die der seither nicht beachtete Sauerstoff bei der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte spielt. E. Goldberg[3]) zeigte, daß dieser Prozeß im Lichte verzögert wird, wenn das Benzol Sauerstoff gelöst enthält. Ist es davon frei, so wird es im ultravioletten Lichte stetig chloriert. Der verzögernde Einfluß von Sauerstoff auf Photochlorierungen scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein.

Die Bromierung des Toluols verläuft im Lichte viel schneller. War die Reaktion bei 25° im Dunkeln nach einer

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 773. — [2]) Ibid., S. 1675. — [3]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophysik, Photochemie 4, 61; vgl. R. Luther u. E. Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 43.

Woche noch nicht vollendet, so vollzog sie sich bei Belichtung in 10 Minuten. Als fast ausschließliches Produkt isolierte F. H. van der Laan Benzylbromid, $C_6H_5—CH_2—Br$[1]).

Endlich ist auch der Anfang gemacht worden, das Problem der Benzolsubstitutionsregelmäßigkeiten nach einer modernen Methode zu bearbeiten.

A. F. Holleman[2]), der die Unzulänglichkeit der seitherigen Fassungen diskutierte, bestimmte die Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Isomeren sich bilden, aus der Menge derselben nach einer bestimmten Zeit, in der die Bildung beendigt sein konnte. Es ergaben sich für die Nitrierung der Monosubstitute mit F, Cl, Br, J, COOH, NO_2 dieselben Regelmäßigkeiten, gleichgültig ob bei $-30°$, $0°$ oder $+30°$ der Prozeß durchgeführt worden war. Die „Richtkraft“ des ersten Substituenten ist in ihrer Wirkung sehr verschieden. Bei $0°$ war das Verhältnis folgendes:

F : 12 o- : 87 p-; Cl : 30 o- : 70 p-; Br : 38 o- : 62 p-; J : 34 o- : 66 p-;
COOH : 19 o- : 1 p- : 80 m-; NH_2 : 6 o- : 0,25 p- : 93 m-.

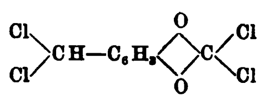
In allen Fällen vermehrte die Temperaturerhöhung die Menge der Nebenprodukte. „Die Ursache des Wechsels der verschiedenen Werte kann bei dem heutigen Stande unseres Wissens nicht angegeben werden.“

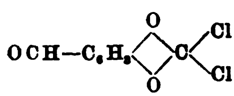
Von Einzelbeobachtungen scheinen uns folgende erwähnenswert:

Der Ersatz der Hydroxylgruppe in den primären ungesättigten Alkoholen durch Wasserstoff vollzieht sich nach E. Chablay[3]) mittels der Metallammoniumverbindungen im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH + 2\,NH_3Na = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}Na + NaOH + NH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3.$$

Während Phosphorpentachlorid Piperonal sowohl in der Aldehyd- als in der Methylengruppe zu I chloriert, substituieren die Schwefelhalogenverbindungen nur die letztere zu II[4]):

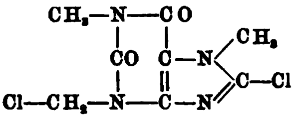
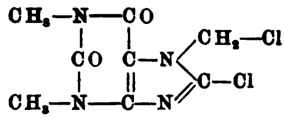
I. 

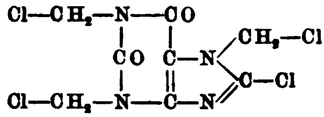
II. 

Unter den von E. Fischer und F. Ach[5]) beschriebenen Chlorierungsprodukten des Caffeïns sind die Dichlorcaffeïne (I und II) und das Tetrachlorcaffeïn (III) von Interesse:

---

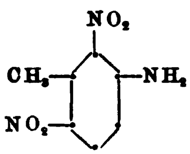
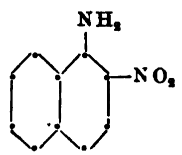
[1]) Chemish Weekblad 3, 15. — [2]) Ibid., S. 1. — [3]) Compt. rend. 143, 123; siehe dieses Jahrb. XV, S. 170 (1905). — [4]) Schimmel u. Co., D. R.-P. 165727. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 423.

I.  II. 

III. 

Ersteres bildet sich mittels Phosphorpentachlorid und auch mittels Chlor. Die Temperatur bestimmt, wohin das zweite Chlor tritt. Von 160° an entsteht vorzugsweise I. III bildet sich bei dieser Temperatur, wenn eine Lösung von Chlor in Phosphoroxychlorid verwendet wird.

Die qualitativ positiven Anfänge, die bisher in der direkten Aminierung vorliegen, sind Veranlassung gewesen, diese Reaktionen weiter zu untersuchen. Bekanntlich hat zuerst C. Gräbe[1]) aus Benzolkohlenwasserstoffen und Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Aluminiumchlorid geringe Mengen der Amine erhalten. Nun zeigten J. Meisenheimer und E. Patzig[2]), daß die Aminierung in ortho- und para-Stellung zu Nitrogruppen erfolgt, wenn durch letztere die Wasserstoffatome des Benzols beweglich gemacht sind. Es findet hier also eine Ausnahme von den seither geltenden Regeln statt, daß die Nitrogruppe nach „meta" dirigiert. Erhalten wurden aus m-Dinitrobenzol das Dinitrophenylendiamin, ebenso das Diamin aus Trinitrobenzol; ferner Dinitrotoluidin (I) und Nitronaphtylamin (II):

I.  II. 

Die Ausbeuten sind verschieden, so betrugen sie bei I 10 bis 15, bei II 80 Proz.

F. Sachs[3]) beschrieb die Einführung von Aminogruppen mittels Natriumamid, das ja jetzt leicht zugänglich ist, in den aromatischen Kern. Beim Ersatz der Sulforeste:

$$C_{10}H_6\left\langle{OH \atop SO_3H}\right. + Na{-}NH_2 = C_{10}H_6\left\langle{OH \atop NH_2}\right. + SO_3HNa$$

[1]) Dieses Jahrb. XI, S. 144 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2533. — [3]) Ibid., S. 3006.

finden auch Umlagerungen statt. Ferner gelingt es nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7—O—Na + Na—NH_2 = H_2 + Na—O—C_{10}H_6—NH—Na$$

Aminonaphtol darzustellen, und in Gegenwart von Phenol liefert sogar Naphtalin beim Verschmelzen mit Natriumamid α-Naphtylamin und 1,5-Naphtylendiamin:

$$C_{10}H_7—NH_2 \quad C_{10}H_6(NH_2)_2.$$

Auch aus α-Naphtol entsteht der letztere Körper.

In der Gruppe der Nitrierungen sei zunächst des Benzolnitrats gedacht, das F. Francis[1]) als neues Nitrierungsmittel verwendet. Es bildet sich aus Benzoylchlorid und Silbernitrat:

$$C_6H_5—CO—Cl + Ag—O—NO_2 = AgCl + C_6H_5—CO—O—NO_2,$$

zersetzt sich mit feuchtem Papier explosiv zu Benzoësäure und Salpetersäure und isomerisiert sich rein sehr langsam, in Nitrobenzollösung jedoch nach sechs Monaten bis zu 60 Proz. im Sinne folgender Gleichung zu m-Nitrobenzoësäure

$$C_6H_5—CO—O—NO_2 = NO_2—C_6H_4—CO—OH.$$

Die Nitrierung der aromatischen Verbindungen vollzieht sich nach den bekannten Regeln, nur machen Brombenzol, Benzoylchlorid und Benzoylcyanid insofern Ausnahmen, als sie sich nur schwer umsetzen.

Ein anderes neues Nitrierungsverfahren beschrieben O. N. Witt und A. Utermann[2]). Es ist jedoch nicht ganz neu und besteht im Zusatz von Essigsäureanhydrid. Die Nitrierung speziell des Acetanilids gestaltet sich insofern günstiger als die Ausbeute am ortho-Derivat bedeutend größer ist.

Den Ersatz der Nitrogruppe durch den Sulfamatrest erzielten A. Seyewetz und Bloch[3]) mittels Natriumhydrosulfit (hydroschwefligsaures Natrium):

$$C_6H_5—NO_2 + Na_2S_2O_4 + H_2O = NaHSO_4 + C_6H_5—NH—SO_3—Na.$$

Den Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe

$$C_6H_5—\underset{\substack{|\\Cl}}{N}{\equiv}N + H—O—H + [CuSO_4] \longrightarrow N_2 + HCl + C_6H_5—OH$$

bewirkt die Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier[4]) in glatter Weise durch Erhitzen mit Kupfersulfatlösung. So wurden unter anderen gewonnen: Guajacol, Brenzcatechin, Hydrochinon und o-Kresol.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3798. — [2]) Ibid., S. 3901. — [3]) Compt. rend. 142, 1052. — [4]) D. R.-P. 167211.

Die Diazotierung der komplizierteren Glycinester ist von Th. Curtius[1]) vervollständigt worden. Der Fischersche Glycylglycinester wurde in den Diazoacetylaminoessigsäureester (I) übergeführt, der sehr gut kristallisiert und alle Reaktionen des Diazoessigesters in bezug auf die Substituierbarkeit der Diazogruppe zeigt:

I. $\overset{N}{\underset{N}{\|}}\!>CH—CO—NH—CH_2—CO—OC_2H_5$, gelbe Blätter, Schmelzp. 107°.

II. $N_2:CH—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—OC_2H_5$, gelbe Prismen Schmelzp. 160°.

III. $N_2:CH—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH_2$, anisotrope citronengelbe Täfelchen, Schmelzp. 159°.

Die Verbindungen II und III wurden in analoger Weise durch Diazotierung ihrer Aminomuttersubstanzen gewonnen.

Oxydationen.

Zur Ausführung der elektrolytischen Oxydation eignen sich nach H. D. Law[2]) Lösungsmittel, die mit Wasser unbegrenzt mischbar, selbst sehr schwer oxydierbar sind und die Leitfähigkeit der Lösung möglichst wenig beeinflussen. Am besten verwendet man Aceton. Aus Benzoin wurde so Benzil, Benzaldehyd und Benzoësäure erhalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO \\ \quad | \\ C_6H_5—CH—OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5—CO \\ \quad | \\ C_6H_5—CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5—CO.OH \\ \\ C_6H_5—CHO \end{array}$$

Die gleichzeitig beobachtete teerartige Substanz tritt immer bei ungesättigten Substanzen auf; ihre Menge hängt von der Höhe des Anodenpotentials ab.

W. A. Bone, J. Drugman und G. W. Andrew[3]) haben die explosive Verbrennung gut getrockneter Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff studiert. Die Gegenwart von Wasser ist nicht nötig. Aus Äthylen entstand CO_2, CO, C_2H_6, CH_4, H_2. Das Resultat bei den Paraffinen und Olefinen war: zwischen langsamer und schneller Verbrennung (Flamme) eines Kohlenwasserstoffs besteht kein wesentlicher Unterschied; zwischen den beiden Körperklassen besteht eine Differenz darin, daß Paraffine immer Abscheidung von Kohle und Dampfbildung zeigen, während Olefine keine Kohle liefern und die abgekühlten Produkte fast völlig aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Bei hohen Temperaturen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1378 bis 1389; vgl. 3398. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1437. — [3]) Ibid., S. 652, 660, 1614.

ist die Affinität der Kohlenwasserstoffe zu Sauerstoff enorm viel größer als die des Wasserstoffs. Wasserdampf wird von Kohlenstoff bei höherer Temperatur so schnell zersetzt, daß verlängerte Dauer der Flamme die beim Abkühlen sich ausscheidende Wassermenge vermindert.

Ein Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus Kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung hat sich J. Walter[1]) patentieren lassen. Wasserdampf dient dabei als Verdünnungsmittel, verhindert Explosionen, nimmt überschüssige Verbrennungswärme auf und erleichtert die Kondensation der gebildeten Produkte. Von Einzelverfahren sei die Gewinnung von Formaldehyd aus Methylalkohol, aus einem Methan enthaltenden Naturgas, aus Äthylen und aus Methyläther, die Bildung von Anthrachinon aus Anthracen, von β-Naphtol aus Naphtalin (ohne Kontaktsubstanz) genannt.

Noch vier andere Patente sind hier einschlägig. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) oxydieren aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Cerverbindungen. So wurden gechlorte und nitrierte Aldehyde aus den entsprechenden Methylverbindungen gewonnen, ferner Anthrachinonsulfosäuren aus Anthracensulfosäuren.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[3]) verwendet teils Braunstein und Schwefelsäure um zum Beispiel o-Nitrotoluol in den Aldehyd bzw. die Säure überzuführen, wobei das Verhältnis der Produkte von der Stärke der Säure abhängt, teils bevorzugt sie das Mangansuperoxydsulfat, das gegenüber dem ersteren Verfahren die Ausbeute etwa verdoppelt und schon bei niedrigerer Temperatur verwendet werden kann. Das Reduktionsprodukt, die Mangansulfatschwefelsäure, kann leicht auf elektrolytischem Wege wieder ins Oxydationsagens verwandelt werden.

Daß man auch unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mittels Manganoxydsalzen Alkohole in Aldehyde und Ketone verwandeln kann, zeigte W. Lang[4]). Auch von ihm wird das Mangansalz elektrolytisch regeneriert.

Über Oxydationsschmelzen mit Hilfe von Bleisuperoxyd bzw. -oxyd berichteten C. Gräbe und H. Kraft[5]). Sie erhielten unter anderen aus den Kresolen die Oxybenzoësäuren, aus Phenol Salicylsäure. Die Sulfosäuren lassen durch Kalihydrat und Bleisuperoxyd erst den Methylwasserstoff durch Hydroxyl und dann die Sulfogruppe des Kerns durch Wasserstoff ersetzen, worauf schließlich die Seitenkette zu Carboxyl oxydiert wird:

---

[1]) D. R.-P. 168291. — [2]) D. R.-P. 158609, 174233. — [3]) D. R.-P. 175295, 179589. — [4]) D. R.-P. 166357. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 794, 2507.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-OH\\SO_3H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5-CH_2-OH$$
$$\longrightarrow C_6H_5-CO-OH.$$

Oxydationsvorgänge in der Zuckergruppe haben E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade[1]) ausführlich studiert. Ameisensäure und Glykolsäure, sowie Erythronsäure sind die charakteristischen Produkte. E. Buchner und R. Gaunt[2]) gelang der Nachweis, daß die Essigbakterien ihre oxydierende Wirkung der Gegenwart eines Enzyms, der „Alkoholoxydase", verdanken.

Reduktionen.

Eine neue Reduktionsmethode, die auf dem aus rotem Phosphor erhältlichen naszierenden Phosphorwasserstoff beruht, schlug Th. Weyl[3]) vor:

$$3\,C_6H_5-NO_2 + 4\,PH_3 = 3\,C_6H_5-NH_2 + 2\,H_3PO_3 + 2\,P.$$

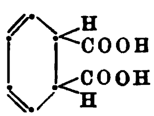
Er gewann bis zu 86 Proz. Anilin.

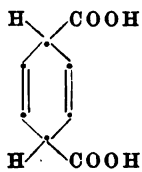
Die Farbwerke Meister, Lucius und Brüning[4]) verwenden die bekannte reduzierende Wirkung der Titanoverbindungen zur elektrolytischen Reduktion organischer Verbindungen, wie z. B. zur Gewinnung von Benzidin aus Azobenzol, Hydrochinon aus Chinon und anderen. Die Reduktionen verlaufen glatt und die Stromausbeuten sind sehr günstig.

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren hat C. Mettler[5]) studiert. Es konnten fast alle substituierten Benzoësäuren in die entsprechenden Benzylalkohole verwandelt werden.

$$X-C_6H_4-CO-OH \longrightarrow X-C_6H_4-CH_2-OH.$$

o- und p-Phtalsäure gaben nur spurenweise die Dialkohole (III), addierten vielmehr den elektrolytischen Wasserstoff an den Kern (I bzw. II):

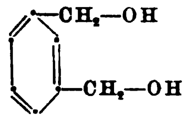
I. 

II. 

III. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-OH\\CH_2-OH\end{matrix}\right.$

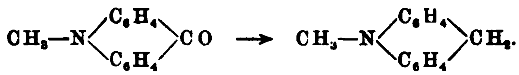
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4217. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 140. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4340. — [4]) D. R.-P. 168273. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2933; D. R.-P. 166181.

IV. 

Die Isophtalsäure aber lieferte den m-Xylylenalkohol (IV).

Als erstes „Cyklaminon“ haben H. Dekker und G. Dunant[1]) das Methylakridon mit Zinkstaub und Eisessig zu Methyldihydroakridin reduziert.



Interessant ist der Vergleich der Reduktion von Caffeïn und von Succinimid, den J. Tafel und B. Emmert[2]) angestellt haben. Es handelt sich dabei um die Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung. Die das Succinimid reduzierende Kraft einer Bleikathode wächst mit der Säurekonzentration bis zur 60proz. Säure stark an, um erst dann zu fallen, während beim Caffeïn die reduzierende Kraft des Bleies für 10- bis 30proz. Säure ungefähr gleich ist und mit steigender Konzentration abfällt. Die polarisationsverstärkende Wirkung des aus Succinimid gebildeten Pyrrolidons

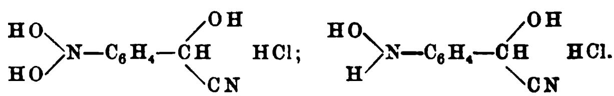
$$C_4H_5O_2N + 4H = C_4H_7ON + H_2O$$

läßt sich nicht zur Verbesserung der Reduktion von Caffeïn an einer Bleikathode ausnützen.

Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol hat P. Farup[3]) gemessen und ihre Abhängigkeit von der Konzentration in alkalisch-alkoholischer Lösung, von der Rotationsgeschwindigkeit der Platinkathode und von der Zusammensetzung des Lösungsmittels festgelegt.

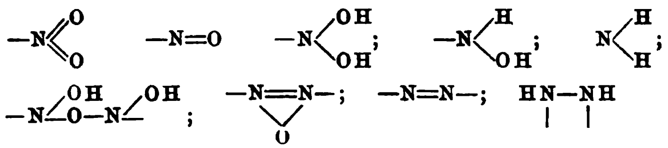
E. Merk[4]) reduzierte in 60proz. Schwefelsäure mit Bleikathode die Isonitrosogruppe, $C{=}N{-}OH \rightarrow CH{-}NH_2$ zur Aminogruppe, was am Beispiel eines Methylaminoisonitrosodioxypyrimidins beschrieben wurde.

Eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe fand G. Heller[5]) im Falle des o-Nitromandelsäurenitrils, das mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung lieferte, deren Chlorhydrat als molekulares Gemenge der folgenden beiden Körper anzusehen ist:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2720. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 433. — [3]) Ibid., S. 236. — [4]) D. R.-P. 166267. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2339.

E. Bamberger[1]) hat in ähnlicher Weise aus o-Nitrobenzaldehyd ein neues Reduktionsprodukt erhalten, das oben als Agnotobenzaldehyd (S. 125) bezeichnet wurde. Wir haben danach folgende Typen:



Aus den systematischen Studien von H. Goldschmidt und seinen Schülern[2]) über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogensäure sei hier das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in alkalischer (A) und in saurer (S) Lösung illustriert:

	o-		m-		p-	
	A	S.	A	S	A	S
Nitroaniline	20	0,655	150	0,175	13,4	9,100
Nitrophenole	5,72	0,222	40	0,023	1,57	0,0022
Nitrobenzoësäuren	97	0,122	130	0,064	226	—
Nitrobenzolsulfosäuren	584	0,052	273	0,073	484	0,129
Nitrobenzaldehyde	1030	0,245	—	0,078	—	—

Bei der alkalischen Reduktion sind die entsprechenden Konstanten viel größer als die in den sauren Lösungen erhaltenen, sonst aber bieten die Zahlen vorläufig noch keine allgemeine Gesetzmäßigkeit.

Hydrolyse.

Die seitherigen Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse besprachen A. Neumann und A. Rücker[3]). Ersterer gab ferner mit W. Müller[4]) ein Destillationsverfahren an, das am Beispiel des Natriumphenolats beschrieben wurde. Es läuft darauf hinaus, daß die Lösung von bekannter Konzentration durch Zufließenlassen von Wasser auf 500 ccm gehalten, fraktioniert destilliert und die Menge des überdestillierten Phenols titrimetrisch ermittelt wurde.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4252. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 1, 385. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 209. — [4]) Ibid., S. 218.

Eine andere neue Methode der Messung der Hydrolyse in wässeriger Lösung rührt von R. B. Denison und B. D. Steele[1]) her und beruht auf der Betrachtung der Ionenbeweglichkeit. Der dabei zu verwendende Indikator darf nicht hydrolysiert sein, weil sonst die rasch wandernden Ionen des Wassers auftreten. Ist er hydrolisiert, so erhält man an Stelle der wahren Beweglichkeit eine scheinbare, aus deren Differenz gegen die wahre man den Betrag der Hydrolyse berechnen kann. Hierzu bedarf es der experimentellen Ausführung von drei Leitfähigkeitsbestimmungen. Die Hydrolysenkonstanten der drei folgenden Salze wurden bestimmt und die eingeklammerten Dissoziationskonstanten der Basen berechnet:

Chlorhydrate des	Anilins		o-Toluidins		p-Toluidins	
18° . . .	$61,9 \cdot 10^3$	$[4,0 \cdot 10^{-10}]$	$46,0 \cdot 10^3$	$[2,95 \cdot 10^{-10}]$	$256 \cdot 10^3$	$[16,4 \cdot 10^{-10}]$
25° . . .	$43,6 \cdot 10^3$	$[5,2 \cdot 10^{-10}]$	$29,6 \cdot 10^3$	$[3,5 \cdot 10^{-10}]$	$186 \cdot 10^3$	$[22,0 \cdot 10^{-10}]$

Die Kinetik der Folgereaktionen betrachtete F. Kaufler[2]) und zwar speziell für den Fall

$$C_{10}H_6\begin{cases}CN + KOH \\ CN + H_2O\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases}CN \\ COOK\end{cases} + NH_3;$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}CN + KOH \\ COOK + H_2O\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases}COOK \\ COOK + NH_3\end{cases}$$

Das Problem, derartige aufeinanderfolgende Reaktionen zu berechnen, ist in jenen Fällen exakt lösbar, in denen die Teilreaktionen der stufenweise verlaufenden Reaktion sich wie monomolekulare verhalten, d. h. wenn jene Substanzen, die die Umwandlung bewirken, in einem solchen Überschuß vorhanden sind, daß ihre Konzentration während des ganzen Reaktionsverlaufs als konstant betrachtet werden kann. Es ergab sich hier wie bei den übrigen bisher untersuchten stufenweise verlaufenden Reaktionen, daß die erste Reaktion wesentlich rascher verläuft als die zweite.

Auch die Hydrolyse der Raffinose durch Citronensäure läßt sich wie die durch andere Säuren in zwei aufeinanderfolgenden Phasen realisieren:

$$\text{I.}\quad C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6.$$
$$\text{II.}\quad C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Ob die eine oder andere der beiden Phasen erreicht wird, hängt nach J. Pieraerts[3]) nur von den Bedingungen ab, unter denen die Säuren einwirken. Die erste Reaktion liefert bekanntlich Melibiose und Fruktose; die zweite konnte quantitativ nicht

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1386. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 502. — [3]) Bull. de l'Ass. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**, 1143.

festgestellt werden, da teils die d-Fruktose vollständig zerstört, teils Reversionsprodukte gebildet wurden. Speziell Citronensäure wirkt so, daß die erste Hydrolyse vollständig eintritt. Sie kann unter Umständen überschritten werden; jedoch beginnt die Einwirkung der Citronensäure auf die d-Fruktose erst lange Zeit nach Beendigung der ersten Phase.

Von besonderem Interesse, wie schon im Vorjahre berücksichtigt wurde, sind wieder die fermentativen Spaltungen.

H. P. Barendrecht[1]) hat das Enzym untersucht, das Milchzucker in Galaktose und Glucose spaltet. Auf dieses, die Laktase, wirken die Spaltungsprodukte stärker verzögernd als die des Rohrzuckers auf das Invertin. Selbst die beiden genannten Hexosen äußern eine ungleiche Wirkung und zwar verzögert Galaktose zweimal stärker als Glucose; eine Molekel Lävulose verlangsamt nahezu ebenso stark als 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Glucose. Milchzucker selbst verzögert die Inversion des Rohrzuckers nicht.

Den Einfluß der chemischen Konstitution auf die lipolytische Hydrolyse der Ester hat J. H. Kastle[2]) untersucht. Die Alkylgruppen vom Methyl bis Isobutyl, die Allyl- und die Benzylgruppe beeinflussen die Hydrolyse durch Lipase (aus Leber) nahezu gleich; dagegen zeigen sich größere Unterschiede bei den homologen Säuren. Die in gegebener Zeit hydrolysierte Propionestermenge ist fast genau das Mittel aus der Essig- und Buttersäureestermenge. Ameisensäureester werden etwas rascher verseift als Essigester. Zwischen Normal- und Isobuttersäureestern zeigte sich kein Unterschied. Jod in die β-Stelle der Propionsäure gebracht beschleunigt, Cyan in der Essigsäure verlangsamt.

Wir schließen hier noch eine Arbeit A. Hallers[3]) an über die

Alkoholyse

der Fette. Alle Glyceride konnten der Alkoholyse im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_5(O—CO—R)_3 + 3R'—OH = C_3H_5(OH)_3 + 3R—CO—O—R'$$

unterworfen werden. Die mit niedrigerem Molekulargewicht spalteten sich leichter als solche mit höherem, ebenso die in Alkohol löslichen Fette (Ricinusöl) leichter als die unlöslichen. Die Spaltung vollzog sich in Gegenwart von nur wenig Säure und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Aus diesem Verfahren ergibt sich eine neue Methode zur quantitativen Analyse der Fette.

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 367. — [2]) Hygienic Lab. Bulletin, Nr. 26, p. 43—51, nach Ref. im Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1537. — [3]) Compt. rend. 143, 657.

Verkettungen.

1. C—> <—C.

Die elektrolytische Verkettung von Kohlenstoffatomen, ausgehend von Aldehyden, ist von zwei Seiten in Angriff genommen worden.

A. Wohl und H. Schweitzer[1]) gewannen nach dem Schema:

$$\begin{matrix} KO—CO—CH_2—CH(O.C_2H_5)_2 \\ KO—CO—CH_2—CH(O.C_2H_5)_2 \end{matrix} = 2K' + 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2—CH(O.C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2—CH(O.C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

das Doppelacetal des Bernsteinsäuredialdehyds und in analoger Weise das Doppelacetal des Adipinsäurealdehyds. Die Ausbeuten sind gut. Die Elektrolyse wurde in einem Platintiegel oder Reagenzglase vorgenommen mit Nickeldrahtnetz-Kathode und Platindrahtspirale-Anode. Die erhaltenen Doppelacetale lieferten bei der Hydrolyse die Dialdehyde:

$$\begin{matrix} CH_2—CHO \\ | \\ CH_2—CHO \end{matrix} \qquad CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2—CHO \\ \diagdown CH_2—CHO \end{matrix}$$

Bei der Elektrolyse des diäthoxybuttersauren Kaliums wurde neben dem Adipinsäuredialdehyd-tetraacetal im Verlauf des Reaktionsprozesses Akroleïnacetal nachgewiesen:

$$2KO—CO—CH_2—CH_2—CH(O.C_2H_5)_2$$
$$= 2K' + HO—CO—CH_2—CH_2—CH(O.C_2H_5)_2 + CH_2{=}CH—CH(O.C_2H_5)_2$$

Bei der Reduktion von aromatischen Aldehyden erhielt H. D. Law[2]) Verbindungen vom Typus des Hydrobenzoins:

$$\begin{matrix} R—CHO \\ R—CHO \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} R—CH—OH \\ | \\ R—CH—OH \end{matrix}$$

Glatt fand diese Verkettung unter dem Einfluß von Wasserstoffionen statt bei Cuminol, Piperonal, Anisaldehyd, Vanillin, Salicylaldehyd. Der Einfluß der Elektroden war für Benzaldehyd, aus dem Hydrobenzoin und sein Isomeres entstand, der gleiche, obwohl das Kathodenmaterial — Nickel, Platin, Eisen, Kupfer — variiert wurde. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist unabhängig vom Potential, wenn die Konzentration des zu reduzierenden Stoffes an der Kathode klein ist. Am Blei, also bei hohem Kathodenpotential, verschwindet mehr Wasserstoff, weil gleichzeitig die Reduktion bis zum Benzylalkohol, $C_6H_5–CH_2–OH$, geht. Temperaturerhöhung beschleunigt die Diffusion und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Erscheinungen in schwefel-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 890; vgl. C. Harries u. H. Krützfeld, ibid., S. 3670. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1512—1527.

saurer Lösung sind verwickelter als die in alkalischer. Die Ketone zeigen keine derartige glatte Verkettung, es treten Nebenreaktionen auf.

Eine Synthese von Acetalsäureestern, deren Verwendung zur Elektrolyse S. 180 erwähnt wurde, beschrieb A. E. Tschitschibabin[1]). Sie beruht auf der Umsetzung von Zink, Orthoameisensäureestern, und α-Halogensäureestern, die anders reagieren, als dies früher von Reformatzki und Sokolowski gedeutet worden war. Aus α-Brompropionsäureestern entstehen der Acetalsäureester I und β-Äthoxymetakrylsäureester II:

$$\text{I.}\quad C_2H_5-O-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-\underset{\displaystyle O-C_2H_5}{CH}-O-C_2H_5 \qquad \text{II.}\quad C_2H_5-O-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH-O-C_2H_5$$

Durch Umsetzung von Cyankalium mit den Bisulfitverbindungen der Ketone

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\SO_3-Na\end{matrix} + KCN = KNaSO_3 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

gewannen H. Bucherer und A. Grolée[2]) in guter Ausbeute Ketoncyanhydrine, indem sie die suspendierten Bisulfite mit wässerigen Cyankaliumlösungen schüttelten. Für $R = R' = CH_3$ (Aceton) betrug die Ausbeute 96, für $R = CH_3$; $R' = CH_2-COOC_2H_5$ (Acetessigester) 97 Proz.

Die Kombination von Cyankalium mit Chlorammonium verwendeten N. Zelinsky und G. Stadnikoff[3]), um aus Aldehyden bzw. Ketonen α-Aminosäuren zu erhalten. Auch diese Verkettungen spielen sich in wässeriger Lösung ab:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

$$R-CO-R(H) + HCN = \begin{matrix}R\\(H)R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

$$NH_4Cl + KOH = NH_3 + KCl + H_2O;$$

$$\begin{matrix}R\\(H)R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow \begin{matrix}R\\(H)R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\(H)R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}NH_2\\CO-OH\end{matrix}$$

So wurde aus Benzaldehyd Phenylaminoessigsäure (I), aus Aceton Aminoisobuttersäure (II), aus dem Hexahydrobenzaldehyd, der von dem Chlorhexamethylen der Naphta stammte, Cyklohexylaminoessigsäure (III) und ähnliche α-Aminocarbonsäure von Fünfer-, Sechser- und Siebenerringen erhalten:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 326. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1225; vgl. A. J. Ultée, ibid., S. 1856. — [3]) Ibid., S. 1722; vgl. H. Bucherer, ibid., S. 2033.

I. $C_6H_5—CH(NH_2)—COOH$. II. $(CH_3)_2C(NH_2)—COOH$.

III. $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$

Auf andere Methoden, bei denen Stickstoff an der Verkettung teilnimmt, kommen wir noch zu sprechen.

Bei der Verkettung von Natriummalonester bzw. -Acetessigester mit Halogenkörpern beobachtete A. Michael, wie im Vorjahre[1]) mitgeteilt wurde, daß das erwartete Chlornatrium nicht ausfiel, falls man als Solvenz Benzol verwendet. Er glaubte, daß es sich um Additionsprodukte handelte. Durch C. Paal[2]) wurde der Befund dahin aufgeklärt, daß es sich um colloidales Chlornatrium handelt, das im Benzol als Organosol gelöst ist und durch ein indifferentes Fällungsmittel, wie den leichtflüchtigen Petroleumäther, als Gel gefällt werden kann. Frisch gefällt besitzt es noch Organosolcharakter, geht aber beim Trocknen fast ganz in den Gelzustand über. Ihre relative Beständigkeit verdanken die Organosole und Organogele dem Umstande, daß sie Adsorptionsverbindungen von colloidalem Chlornatrium mit organischer Substanz bzw. mit geringen Mengen organischer Natriumsalze sind. Da es sich bei diesen Reaktionen um heterogene Systeme handelt, so werden derartige Adsorptionserscheinungen sicherlich die für heterogene Systeme nach Nernst so wichtigen Diffusionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Die Organosole des Bromnatriums sind weit weniger beständig als die des Chlorids, solche des Jodids wurden überhaupt nicht erhalten.

2. **C→ ←O→ ←C.**

Die Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch absoluten Alkohol hat A. Kremann[3]) aufgeklärt:

$$\text{I.}\quad O_2S\left\langle\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5—OH = O_2S\left\langle\begin{matrix}O—C_2H_5\\O—H\end{matrix}\right. + C_2H_5—O—C_2H_5$$

$$\text{II.}\quad O_2S\left\langle\begin{matrix}O—C_2H_5\\OH\end{matrix}\right. + C_2H_5—OH = O_2S\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C_2H_5—O—C_2H_5$$

Wie immer bei stufenweise verlaufenden Reaktionen ist auch hier die Geschwindigkeit der zweiten Phase geringer als die der ersten, aber der Unterschied (bei 57° etwa 10000mal langsamer) ist ein ganz enormer. Der Temperaturkoeffizient ist nur etwas höher als der Normalwert, er beträgt für je 10° 3,0. Was den Einfluß einzelner Alkohole betrifft, so illustriert die Tabelle die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Reaktion bei 55°:

---

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 182 (1905). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2864; vgl. F Ephraim, ibid., S. 1705. — [3]) Monatshefte f. Chem. 27, 1265.

	$CH_3.OH$	$C_2H_5.OH$	$C_3H_7.OH$
$(CH_3.O)_2SO_2$	$10,9.10^{-3}$	$7,7.10^{-3}$	$6,0.10^{-3}$
$(C_2H_5.O)_2SO_2$	$3,5.10^{-3}$	$2,15.10^{-3}$	$1,9.10^{-3}$

Die Esterbildung aus Säure und Alkohol geht annähernd als eine Reaktion erster Ordnung vor sich; die Geschwindigkeit ist der Konzentration und der starken Säure proportional. Letztere spielt nach H. Goldschmidt die Rolle eines Katalysators. Der genannte Forscher hat nun gemeinsam mit E. Sunde[1]) nachgewiesen, daß es sich doch nicht um eine reine Reaktion erster Ordnung handelt, denn die „Konstanten" fallen mit dem Fortschreiten der Umsetzung. Die Ursache hierfür ist die mit der Esterbildung verknüpfte Wasserbildung.

$$R—CO—OH + HO—CH_3[HCl] = R—CO—O—CH_3 + H_2O[HCl].$$

Diese antikatalytische[2]) Wirkung des Wassers ist verschieden je nach der Kombination der Säure, des Alkohols und des Katalysators. Ein Zusammenhang mit dem Dissoziationsgrade der verschiedenen Säuren besteht, aber keine Proportionalität. Eine weitere schwer zu erklärende Erscheinung ist die, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Katalysatoren von der zu veresternden Säure nicht unabhängig zu sein scheint. Salzzusatz drückt die Geschwindigkeit herab, was in Übereinstimmung mit der Theorie steht, da bekanntlich gleichionige Elektrolyten die Konzentration der Wasserstoffionen vermindern. Durch Salzzusatz wird die Wirkung der Pikrinsäure weniger beeinflußt als die der Trichloressigsäure. Das Verhältnis der Dissoziationsgrade ist hier bei gleichem Salzzusatz wie das der Affinitätsgrößen (I), das Verhältnis der Geschwindigkeitsgrößen aber ist geringer (II):

$$\text{I. } \frac{0,00058}{0,000013} = 44,6. \qquad \text{II. } \frac{0,0379}{0,00182} = 20,8.$$

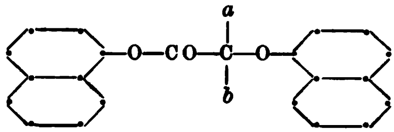
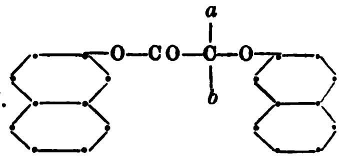
Ohne Salzzusatz ist es umgekehrt.

Aus den systematischen „Studien über Verkettungen" von C. A. Bischoff[3]) sei die Synthese der Aryl-α-oxy-fettsäurearylester aus den entsprechenden Natriumarylaten und α-Bromfettsäurearylestern erwähnt:

$$R—O—Na + Br—\overset{a}{\underset{b}{C}}—CO—OR = NaBr + R—O—\overset{a}{\underset{b}{C}}—CO—OR$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 711. — [2]) Vgl. R. Wegscheider, ibid., S. 1054; G. Bredig und W. Fränkel, ibid., S. 1756. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3830—3861.

Während *a* und *b* wie früher H, CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$ waren, wurden als R verwendet Phenyl, die drei Kresyle, Carvacryl, Thymyl, Guajacyl, die beiden Naphtyle und die drei Nitrophenyle. Die der Gleichung entsprechende normale Verkettung trat fast überall zwischen 80 bis 100 Proz. ein und die Endprodukte konnten isoliert werden, aber die Fraktionsausbeuten deuteten öfters auf Nebenprozesse. Besonders trat dies bei der Kombination der Isobutter- und Isovaleriansäure mit α-Naphtyl (I) hervor, während die β-Derivate (II) glatt erhalten wurden:

I.  II. 

Andere als „sterische" Hinderungsgründe kann man sich vorläufig hier nicht denken. Dagegen spricht bei dem anormalen Verhalten der Nitrophenylkombination jedenfalls auch die „Acidität" mit. Diese veranlaßt folgende „Verdrängungen":

$$C_6H_5—O—Na + Br—C(a, b)—CO—O—C_6H_4—NO_2$$
$$= Na—O—C_6H_4—NO_2 + Br—C(a, b)—CO—O—C_6H_5.$$

Im Sinne dieses Schemas lieferte der ortho-Ester 86, der para-Ester 45 Proz. Nitrophenolat. Die Reaktion:

$$NO_2—C_6H_4—O—Na + Br—C(a, b)—CO—O—C_6H_4—NO_2$$
$$= NaBr + NO_2—C_6H_4—O—C(a, b)—CO—O—C_6H_4—NO_2$$

konnte nur in der Metareihe erzielt werden, ortho- und para-Salz ergaben keine Umsetzung — auch nicht einmal mit dem Propionylderivat ($a = H$, $b = CH_3$), während früher bei den Bromfettsäureäthylestern nur die Kombination Orthonitrophenyl mit Isobutyryl ($a = b = CH_3$) auf Hindernisse gestoßen war. Auf dem Umwege über die aus den Äthylestern früher dargestellten Nitrophenoxypropionsäuren ließen sich die gesuchten Ester erhalten, ein Beweis, daß nicht die „Existenzunmöglichkeit", sondern nur das Energieverhältnis der Ingredienzien das Ausschlaggebende ist. Denn der größere Energievorrat gleicht sich in der folgenden Reaktion zwischen Säurechlorid und Phenolat aus:

$$NO_2—C_6H_4—O—C(a, b)—CO—Cl + Na—O—C_6H_4—NO_2$$
$$= NaCl + NO_2—C_6H_4—O—C(a, b)—CO—O—C_6H_4—NO_2.$$

Keine Umsetzung trat ferner ein zwischen Natrium-o-nitrophenolat und α-Brompropionsäurethymylester. Dieses Beispiel zeigt, daß man auch das sonst so leicht bewegliche Bromatom der α-Brompropionsäure „schützen" kann durch entsprechende Esterradikale.

Hilfsmittel zur Erzielung von sonst schwer oder gar nicht verlaufenden Verkettungen sind mehrfach mit Erfolg angewendet worden. J. Houben[1]) realisierte folgenden Prozeß (II) mittels der aus Grignards Magnesiumkörpern und Alkoholen sich bildenden gemischten Verbindungen (I):

$$\text{I. } R{-}OH + R'{-}Mg{-}J = R{-}O{-}Mg{-}J + R'H.$$

$$\text{II. } R{-}O{-}Mg{-}J + (CH_3{-}CO)_2O = R{-}O{-}CO{-}CH_3 + CH_3{-}CO{-}O{-}Mg{-}J.$$

Die nach I entstehenden Kohlenwasserstoffe stören nicht. Die Esterbildung II läßt sich mit den Jodiden und Bromiden nur bei gesättigten Alkoholen und vielleicht auch bei Phenolen durchführen, wobei statt der Säureanhydride auch die Chloride brauchbar sind. Die Chlormagnesiumalkoholate gestatten die Veresterung ohne Erwärmung auch bei empfindlichen und ungesättigten Alkoholen, sowie bei Phenolen; auch mehrwertige und feste, schwer lösliche Alkohole konnten so verestert werden.

Die Herstellung von Säureanhydriden

$$\begin{matrix} R{-}CO{-}OH \\ R{-}CO{-}OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R{-}CO \\ R{-}CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

bewirkt R. Sommer[2]) mittels Siliciumtetrafluorid, das mit den Salzen der Säuren erwärmt wird, während der „Verein für chemische Industrie"[3]) sein im Vorjahre[4]) erwähntes Patent dahin erweitert hat, daß er statt SO_2Cl_2 das Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd benutzt und ferner die organischen Erdalkalisalze nun auch mit Alkalisalzen anorganischer Säuren kombiniert:

$$\begin{aligned} &2\,CH_3{-}CO{-}O{-}Ca{-}O{-}CO{-}CH_3 + SO_2Cl_2[NaCl] \\ &= 2\,CH_3{-}CO{-}O{-}CO{-}CH_3 + CaCl_2 + SO_4Ca. \end{aligned}$$

Auf die „katalytische" Verwertung des Kupfers, die wir gleichfalls im Vorjahre[5]) gebracht haben und die nun von F. Ullmann und P. Sponagel[6]) auch auf die Phenylierung von Phenolen ausgedehnt wurde:

$$C_6H_5{-}O{-}Na + [Cu] + Hl{-}C_6H_5 = C_6H_5{-}O{-}C_6H_5 + NaHl$$

werden wir bei der Bildung von Kohlenstoff-Stickstoffketten noch zu sprechen kommen. Hier sei nur erwähnt, daß der in der Gleichung veranschaulichte Prozeß beim Chlorbenzol mit etwa 25, beim Brombenzol mit 82 und Jodbenzol mit 78 Proz. sich hat durchführen lassen.

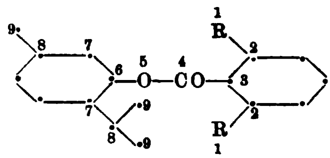
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1736. — [2]) D. R.-P. 171146. — [3]) D. R.-P. 167304, 171787. — [4]) Dieses Jahrb. XV, S. 185 (1905). — [5]) Ibid., S. 184. — [6]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 83.

G. Bargellini[1]) hat die Verkettung aufgeklärt, die sich zwischen Alkaliphenolat und Chloroform in Aceton abspielt. Die Körper sind nicht, wie ihr Entdecker[2]) meinte, Oxyisopropyloxyphenylketone (I), sondern sie sind identisch mit den von C. A. Bischoff[3]) beschriebenen α-Aryloxyisobuttersäuren (II):

I. $HO—C_6H_4—CO—C(CH_3)_2—OH$. II. $C_6H_5—O—C(CH_3)_2—CO—OH$.

Als „Sterische Hinderung" bezeichnet J. B. Cohen[4]) die Erscheinung, daß Menthol erst bei höherer Temperatur und viel schwieriger mit 2,6-disubstituierten Benzoylchloriden reagiert, als mit den stellungsisomeren. Im Sinne meiner „Kollisionstheorie" würde das im folgenden Schema zum Ausdruck kommen:



d. h. die beiden R¹ verhindern wegen ihrer räumlichen Nähe zu 5 die Annäherung des Menthols an das Chlor.

Es wäre interessant, zu erfahren, ob die Besetzung der Positionen 9 besonders hindert, oder ob allgemein schon die Veresterung der di-ortho-Säurechloride auf Schwierigkeiten stößt.

3. C→ ←N→ ←C.

Die Reaktionskinetik der Anilidbildung haben H. Goldschmidt und R. Bräuer[5]) weiter aufgeklärt. Ist die Base im großen Überschuß, so tritt die Umsetzung mit der Fettsäure als Reaktion zweiter Ordnung ein, wird aber eine zweite Säure, die selbst zur Anilidbildung nicht imstande ist, wie z. B. Pikrinsäure oder Bromwasserstoff, zugesetzt, so wird die Reaktion nicht allein beschleunigt, sondern ihr Verlauf nähert sich mehr und mehr dem einer Reaktion erster Ordnung. Bei der Ameisensäure hat sich neuerdings herausgestellt, daß die Reaktion weiter geht und zur Bildung eines Amidins (II) führt:

I. $H—CO—OH + NH_2—C_6H_5 = H—CO—NH—C_6H_5 + H_2O$.

II. $\begin{array}{l} H—CO \\ \mid \\ NH—C_6H_5 \end{array} + NH_2—C_6H_5 = \begin{array}{l} H—C{=}N—C_6H_5 \\ \mid \\ NH—C_6H_5 \end{array} + H_2O$

Die normale Buttersäure reagiert sowohl mit Anilin als mit o-Toluidin — mit und ohne Katalysator — beträchtlich

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 15, I, 579. — [2]) Link, D. R.-P. 80 986. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 933, 1386. — [4]) Journ. Chem. Soc. 89, 1479. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 97.

schneller als die Isosäure; das gleiche Verhältnis wurde ja auch bei der Esterifikationsgeschwindigkeit konstatiert.

N. Menschutkin[1]) bestimmte nach dem Goldschmidtschen Verfahren die Geschwindigkeit der Anilidbildung beim Anilin, o-, m-, p-Toluidin, m- und p-Xylidin in Gegenwart verschiedener Mengen von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, sowie ohne diese. Er fand gleichfalls im letzteren Falle bi-, im ersten monomolekularen Verlauf. Die beschleunigende Wirkung der Katalysatoren war direkt proportional ihrer Menge. Jodwasserstoff wirkte am stärksten, Chlorwasserstoff am schwächsten. Der Einfluß der Methyle in den Basen äußerte sich wie gewöhnlich: Orthostellung verzögerte, m- und p-Stellung beschleunigte.

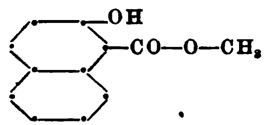
H. Meyer[2]) faßt im Einklang mit A. Michael die Säureamidbildung aus den Estern als zweiphasig auf: zuerst Addition (I) und dann Spaltung (II):

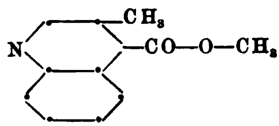
$$\text{I. } R{-}\underset{\displaystyle O{-}C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}O + NH_3 = R{-}\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{\underset{\displaystyle O{-}C_2H_5}{\underset{|}{C}}}}{-}OH \longrightarrow \text{II. } R{-}\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}}{=}O + H{-}O{-}C_2H_5$$

Erschwert wird sie, wenn die Gegensätze zwischen Carbonyl-Sauerstoff und -Kohlenstoff groß sind. Trichloressigester (I) gibt leicht, Trimethylessigester kein Amid, letzteres (II) kann aber quantitativ aus dem Säurechlorid erhalten werden:

$$\text{I. } Cl_3C{-}CO{-}NH_2. \qquad \text{II. } (CH_3)_3C{-}CO{-}NH_2.$$

Als „sterisch“ wird u. a. die Hinderung beim β-Oxy-α-naphtoësäureester (III) und beim β-Methylcinchoninsäureester (IV) angesehen:

III. 

IV. 

Die Methylester reagieren im allgemeinen viel rascher und vollständiger als ihre Homologen.

Verschiedene Anzeichen sterischer Hinderung beobachtete auch O. Ch. M. Davis[3]) bei der Umsetzung von Äthylenanilin (I) und -toluidinen mit Thiocarbamiden, wobei teils symmetrische Dithiocarbamide (II), teils asymmetrisch substituierte Thiocarbamide (III) entstehen.

$$\text{I. } \begin{array}{l} X{-}NH{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ X{-}NH{-}CH_2 \end{array} \qquad \text{II. } \begin{array}{l} R{-}NH{-}CS{-}N(X){-}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ R{-}NH{-}CS{-}N(X){-}CH_2 \end{array}$$

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 285. — [2]) Monatsh. f. Chem. 27, 31. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 713.

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} R{-}NH{-}CS{-}N(X){-}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad X{-}NH{-}CH_2 \end{array}$$

II entsteht aus Äthylenanilin ($X = C_6H_5$) mit $R = C_3H_5$, C_6H_5, o- und p-$C_6H_4{-}CH_3$; ferner bei $X = m\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ und $R = C_6H_5$ und p-$C_6H_4{-}CH_3$; bei $X = p\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ und $R = C_3H_5$, C_6H_5, o- und p-$C_6H_4{-}CH_3$. III dagegen tritt auf, wenn X = Phenyl und $R = m\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ oder $X = m\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ und $R = C_3H_5$, o-$C_6H_4{-}CH_3$ und m-$C_6H_4{-}CH_3$; ferner bei $X = p\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ und $R = m\text{-}C_6H_4{-}CH_3$. $X = o\text{-}C_6H_4{-}CH_3$ reagiert mit $R = C_3H_5$ und o-$C_6H_4{-}CH_3$ fast gar nicht, mit $R = C_6H_5$, m- und p-$C_6H_4{-}CH_3$ dagegen schwierig zu III. Diese Reaktionen zeigen also eine ähnliche Mannigfaltigkeit, wie sie C. A. Bischoff[1]) bei der systematischen Herstellung von Aryloxyfettsäure-Derivaten der Äthylendiaryldiamine früher beschrieben hat.

Die schon oben erwähnte „katalytische" Verwertung des Kupfers ist, wie J. Goldberg und F. Ullmann[2]) zeigten, ausdehnbar auf die Phenylierung der Anthranilsäure (I), des Benzamids (II) und Salicylamids (III):

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}\begin{array}{l}NH_2\\COOK\end{array} + Br{-}C_6H_5 \longrightarrow KBr + C_6H_4{<}\begin{array}{l}NH{-}C_6H_5\\COOH\end{array}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5{-}CO{-}NH{-}C_6H_5. \qquad \text{III.}\quad HO{-}C_6H_4{-}CO{-}NH{-}C_6H_5.$$

Auch Dibrombenzol wurde mit Anthranilsäure durch Ullmann und Maag[3]) zu dem Körper IV verkettet:

$$\text{IV.}\quad HO{-}CO{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_4{-}CO{-}OH.$$

In sehr überraschender Weise gibt übrigens das Chlorbenzol ohne „Katalysator" sein Halogen ab bei der Kombination mit Aminoanthrachinon[4]) und seinen Derivaten, falls salzsäurebindende Mittel oder Metallsalze zugegen sind. Es treten ein oder mehrere Benzolreste in die Aminogruppe ein:

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}{>}C_6H_2{<}\begin{array}{l}NH{-}CH_3\\NH_2\end{array} + Cl{-}C_6H_5$$

$$= HCl + C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}{>}C_6H_2{<}\begin{array}{l}NH{-}CH_3\\NH{-}C_6H_5\end{array}$$

Die Verkettungskombinationen, die auf die Bildung von Indigo hinzielen, sind auch wieder vermehrt worden.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[5]) erzeugt reines Phenylglycinalkali dadurch, daß sie das aus Anilin- und

---

[1]) Dieses Jahrb. XIV, S. 186 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1691; D. R.-P. 173523. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1693. — [4]) Farbenfabriken von Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 175069. — [5]) D. R.-P. 169358.

Chloressigsäure entstehende Reaktionsgemisch durch Erhitzen im Vakuum in das Anilid überführt und dieses nach dem Abfiltrieren mit Alkali verseift:

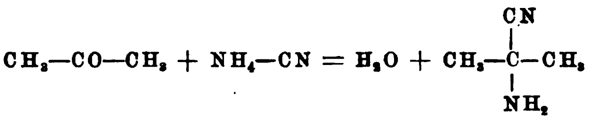
$$C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 + KOH$$
$$= NH_2{-}C_6H_5 + C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CO{-}OK.$$

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) gewinnen direkt Phenylglycin, indem sie Nitrobenzol mit Eisen und Chloressigsäure in der Wärme behandeln, also Reduktion und Verkettung vereinen. Die Ausbeute an Phenylglycin kann auch auf dem alten Wege aus Anilin und Chloressigsäure[2]) erhöht werden, wenn man durch Verwendung von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, sowie von Eisenoxydulhydrat oder Ferrocarbonat dafür sorgt, daß das Phenylglycin als Metallsalz sich ausscheidet.

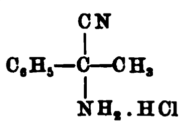
A. von Janson[3]) will 70 bis 80 Proz. ω-Chloracetanilid erhalten, indem er Chloressigsäure auf die Salze von Anilin in Gegenwart von Phosphorchloriden oder Thionylchlorid einwirken läßt:

$$C_6H_5{-}NH_2HCl + HO{-}CO{-}CH_2{-}Cl$$
$$= C_6H_5{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}Cl + HCl + H_2O.$$

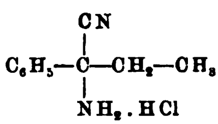
Zur Ergänzung der oben bei den reinen Kohlenstoffketten schon erwähnten Verwertung des Cyankaliums in Kombination mit Ammoniak sei hier auf die analoge Wirkung des Cyanammoniums hingewiesen, die Wl. Gulewitsch und Th. Wasmus[4]) an den Ketonen der Grenzreihe ausprobierten:



woran anschließend J. Jawelow[5]) die gemischten Alphylarylketone heranzog, um zu konstatieren, daß diese Ausbeuten von 20 bis 72 Proz. gegen 42 bis 88 bei den reinen aliphatischen Ketonen gaben, und daß die Beständigkeit der salzsauren Salze der Aminonitrile durch Verlängerung der Seitenkette erhöht wird:



zersetzlich



beständiger

[1]) D. R.-P. 175797. — [2]) D. R.-P. 177491. — [3]) D. R.-P. 175586. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1181. — [5]) Ibid., S. 1195.

Regeln über die Semicarbazonbildung bei Cyklohexanonen und ihren Carbonsäureestern:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle CO + H_2N-NH-CO-NH_2$$

$$= H_2O + CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle C=N-NH-CO-NH_2$$

haben A. Kötz und A. Michels[1]) aufgestellt. Die Reaktion tritt ein, falls ein Alkyl oder ein Carboxäthyl am Ringe sitzt oder beide am selben Kohlenstoff, oder an den beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen; langsam vollzieht sie sich, wenn ein Alkyl und zwei Carboxyäthyle neben dem Carbonyl sitzen; sie bleibt aus, wenn sich Methyl und Isopropyl in Orthostellung zum Carbonyl befinden, und zwar einerlei, ob sich noch ein Carboxäthyl an demselben Kohlenstoff befindet.

Ringschließungen und Ringsprengungen.

I. Kohlenstoffringe.

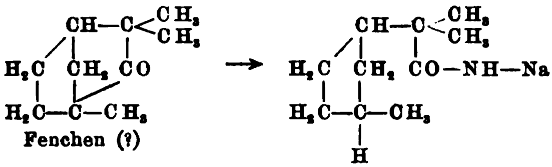
Die Geschwindigkeiten chemischer Umsetzungen in der Polymethylenreihe charakterisiert N. Menschutkin[2]) auf Grund seiner langjährigen Studien folgendermaßen: Die Bildung der geschlossenen Polymethylenringe aus offenen ungesättigten Ketten geht in der homologen Reihe mit zunehmender Geschwindigkeit vor sich. Die Maximalzunahme tritt beim Pentamethylen auf; geringer ist die Zunahme beim Hexa-, am geringsten beim Heptamethylenringe. Analoge Geschwindigkeitszunahmen treten bei der Bildung aller geschlossenen alicyklischen und heterocyklischen Ketten auf. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen in demselben Maße ab, als die Anzahl der Methylene zunimmt, die Ordnung der Abnahme ist analog der bei homologen offenen Verbindungen beobachteten. Auch die Einflüsse der Ringe und ihrer Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeiten der Ringhydroxylkörper wurden in Regel gebracht. Hier werden gleichfalls unter bestimmten Bedingungen Zunahmen der Geschwindigkeiten beobachtet, die als ein wichtiges Charakteristikum der Körper mit geschlossenen Ketten erscheinen.

Ein neues Agens zur Aufspaltung von carbocyklischen Verbindungen erkannte F. Semmler[3]) im Natriumamid, das ja

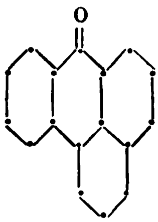
---

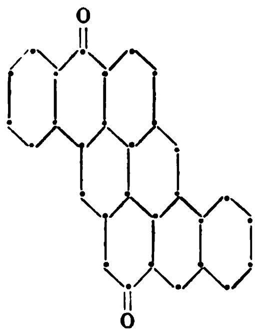
[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 204. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1532. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2577.

jetzt so leicht zugänglich ist. Haller und Curtius hatten gezeigt, daß dieses Reagens den Wasserstoff einer einem Carbonyl benachbarten Methylengruppe durch Natrium substituiert. Bei gewissen cyklischen Ketonen geht nun die Reaktion weiter und liefert das Natriumderivat des Säureamids, wenn nämlich die neben der Carbonylgruppe befindlichen Kohlenstoffatome alkyliert sind:

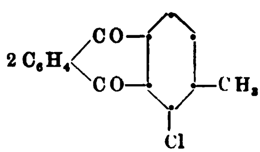


Die Darstellung des folgenden tetra- und des oktocyklischen Systems ist patentiert[1]) worden:

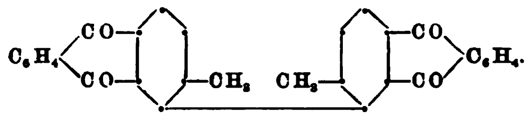
I. 

II. 

Das erste Gebilde entsteht neben dem normalen Produkt der Skraupschen Synthese aus Aminoanthrachinon und Glycerin und kann direkt aus Glycerin und Anthrachinon und auch aus Anthracen gewonnen werden. Es heißt Benzanthron. Sein kompliziertes Derivat II erscheint als ein Kondensationsprodukt des Dimethyldianthrachinonyls (IV), das seinerseits aus 1-Halogen-2-methylanthrachinon (III) durch halogenentziehende Metalle, wie Kupferpulver, erhalten wird:

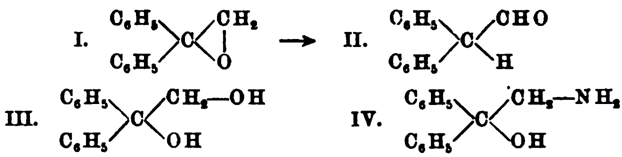
III. 

[1]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 176018, 176019, 175067.

→ IV. 

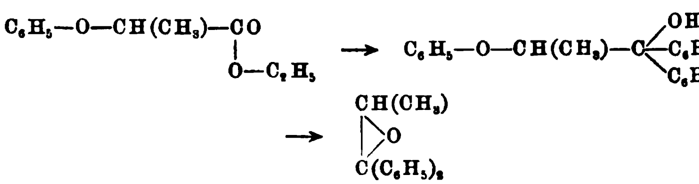
II. Sauerstoffringe.

Die Beobachtungen und Betrachtungen A. Michaels über die Sprengung des Äthylenoxydringes bei Additionen haben wir schon oben (S. 163, f.) angeführt. Es erübrigt hier auf eine andere Sprengung hinzuweisen, bei der die isomeren Aldehyde entstehen:



A. Klages und J. Kessler hatten diesen leichten Übergang zuerst[1]) am Methylphenyläthylenoxyd, nunmehr auch an dem oben formulierten as-Diphenyläthylenoxyd[2]) (I) beobachtet. Inzwischen haben Tiffeneau und Fourneau[3]) gezeigt, daß gewisse Gesetzmäßigkeiten bestehen, und daß auch die aliphatischen Äthylenoxyde durch metallische Katalysatoren bei höherer Temperatur in Aldehyde übergeführt werden. Das obige Oxyd (II) bildet sich statt des erwarteten Glykols (III) nach C. Paal und E. Weidenkaff[4]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Aminoderivat IV.

Das Diphenylpropylenoxyd haben R. Störmer und P. Riebel[5]) aus α-Phenoxypropionsäureester mit Phenylmagnesiumbromid erhalten, indem sie den entstandenen Phenyläther mit alkoholischem Kali zersetzten:

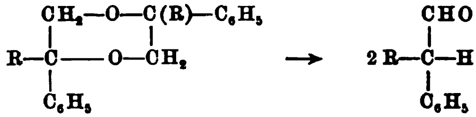


Es kann, ohne daß Umlagerung zum Keton eintritt, unzersetzt destilliert werden.

---

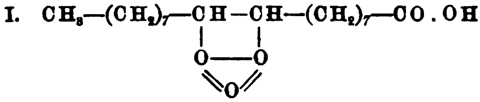
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1969. — [2]) Ibid. 39, 1753. — [3]) Compt. rend. 140, 1458; 141, 662. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2062. — [5]) Ibid., S. 2291.

Bimolekulare Oxyde:

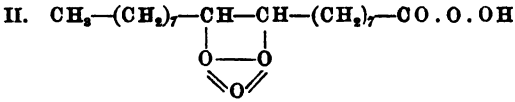


entstehen[1]) aus Benzoylcarbinol $C_6H_5—CO—CH_2—OH$ bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen. Sie sind gelb, werden durch Bisulfit nicht verändert und lassen sich durch Erhitzen mit sehr schwach saurem Wasser fast glatt in die Aldehyde spalten.

Aus der Fortsetzung[2]) der Harriesschen Arbeiten über die Sprengung des Ozonidringes sei zunächst das Verhalten des Ölsäurederivats besprochen:



Ozonid

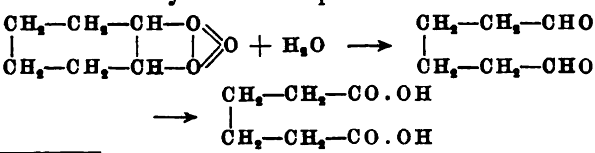


Ozonidperoxyd

Beide Körper verpuffen nur schwach. Ersterer ist ein dickflüssiges Öl, letzterer ein wasserklares, beinahe glasiges Pulver. Die Sprengung des Ringes durch Wasser führte zu Azelaïnsäurehalbaldehyd und Nonylaldehyd bzw. den entsprechenden Säuren:

$CHO—(CH_2)_7—CO.OH$ $\qquad CH_3—(CH_2)_7—CHO.$

Dabei zeigte das Peroxyd eine weit intensivere Reaktion auf Wasserstoffperoxyd als das Ozonid, wenn beide gleiche Zeiten mit Wasser gekocht wurden. Die Ozonide der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe sind gegen Wasser sehr beständig, sofern das Ozon sich an eine im sechsgliederigen Kern vorhandene Doppelbindung angelagert hat. Das Tetrahydrobenzolozonid selbst zerfällt erst bei energischem und langem Kochen mit Wasser in wenig Hexandialdehyd und Adipinsäure:

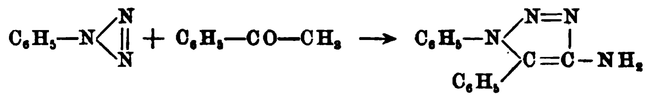


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2290. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 189 (1905); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2844, 2846, 3732.

Das Dihydroxyloldiozonid läßt sich überhaupt nicht in definierbare Verbindungen spalten; beim Limonendiozonid bleibt eine Ozonidgruppe lange beständig, während die andere, in der Propylenseitenkette befindliche, rasch zersetzt wird. Hier liegt also ein riesiger Unterschied vor gegenüber den so leicht spaltbaren Ozoniden des Benzols und seiner Homologen. Ein Sammelreferat über die Ozonide hat E. Hartmann[1]) gebracht.

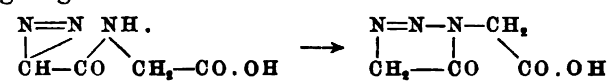
III. Stickstoffhaltige Ringe.

Schließen wir an diese Ringe der drei Sauerstoffatome gleich die der Stickstoffatome an, wie sie im „Diazobenzolimid" vorliegen. Dieses selbst wurde durch Acetophenon in den erwarteten Fünferring verwandelt, wobei nach O. Dimroth, E. Frisoni und J. Marshall[2]) gleichzeitig eine Substitution des einen Wasserstoffs durch den Aminorest stattfand:

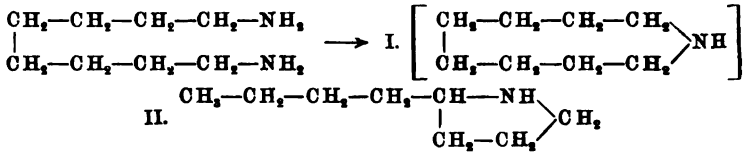


Analoge Fünferringe wurden auch bei der Kondensation mit Dypnon und mit Dibenzoylmethan erhalten.

Diazofettsäuren lassen sich in Triazolonderivate umwandeln. Th. Curtius und J. Thompson[3]) formulieren diese durch wässeriges Ammoniak und verdünntes Alkali bewirkte Umlagerung folgendermaßen:



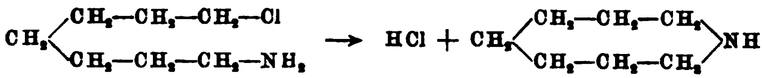
E. E. Blaise und L. Houllion[4]) wollten aus Oktomethylendiaminchlorhydrat das Oktomethylenimin (I) erhalten; statt dessen trat ein Pyrrolidin (II) auf:



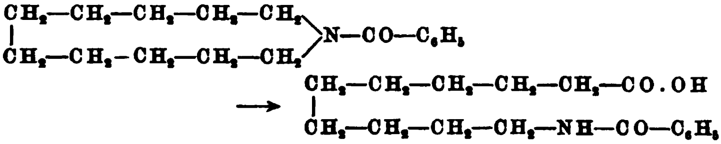
Auch J. v. Braun und C. Müller[5]) stießen auf Schwierigkeiten, als sie das Heptamethylenimin aus dem Diamin durch Erhitzen, oder aus dem Chlor- bzw. Bromheptylamin mittels Alkali erzeugen wollten:

---

[1]) Naturw. Rundschau 21, 93. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3920. — [3]) Ibid., S. 4140. — [4]) Compt. rend. 142, 1541; 143, 361. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4110.

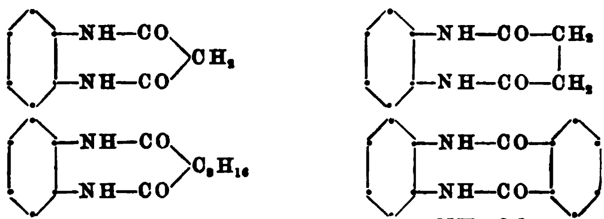


Dagegen hat F. Krafft nunmehr den Beweis[1]) durchgeführt, daß in dem aus Dekamethylendiamin vor längerer Zeit[2]) erhaltenen Imin in der Tat der elfgliederige Ring vorliegt. Die Base wurde in das Benzoylderivat verwandelt und dieses zu Benzoylamidocaprinsäure oxydiert:

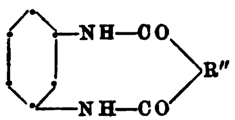


Zahlreicher als die Arbeiten über monocyklische Stickstoffringe sind die über dicyklische. R. Meyer[3]) hat bei seinen Studien über Ringschließung die Erfahrung gemacht, daß leicht aus ortho-Diaminen mit zweibasischen Säuren, wie dies ja schon bekannt war, Ringe des Schemas I entstehen, daß aber die meta- und para-Isomeren (II und III) nicht erhalten werden, sondern an ihrer Stelle Aminoderivate der fünf- und sechsgliederigen Systeme IV und V auftreten:

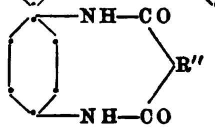
I.



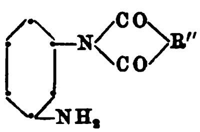
II.

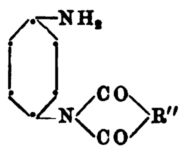


III.



IV.



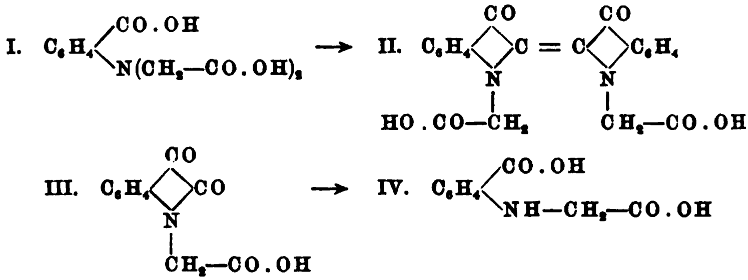


Als Säuren fungierten Malon-, Methylmalon-, Bernstein-, Adipin- und Sebacinsäure, die sowohl in Form ihrer Ester als ihrer Chloride zur Reaktion gebracht wurden.

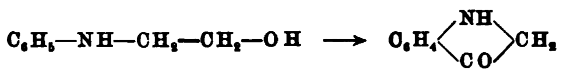
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2194. — [2]) Ibid. 25, 2252. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 17.

Die im Indoxyl vorliegende bicyklische Kombination ist natürlich wieder Gegenstand mehrfacher Patentierung gewesen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) fand, daß die als Nebenprodukt bei der Darstellung der Anthranilessigsäure auftretende Anthranildiessigsäure in technisch vorteilhafter Weise in Indoxyl und sonach in Indigo übergeführt werden kann. Sie wird zunächst in Indigodiessigsäure verwandelt und diese dann oxydiert:



Die Ringsprengung III → IV tritt schon beim Eindampfen der alkalischen Lösung von III unter Bildung von Ameisensäure ein. Die Bildung von Indoxyl aus Oxyäthylanilin



wird durch Verschmelzen mit Alkali, Erdalkali, Alkaliamiden u. a. herbeigeführt. Die am Stickstoff alkylierten Derivate verlieren bei dieser Reaktion die Alkyle. Es handelt sich also um Oxydationen unter dem Einflusse des heißen Alkalis. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) erkannten in den Nitriden der Erdalkalimetalle, speziell im Magnesiumnitrid, Mittel, um Phenylglycin in befriedigender Ausbeute in Indigoleukokörper überzuführen. Da die Nitride schwer oder nahezu unschmelzbar sind, muß ein Flußmittel zugesetzt werden. Auch die Carbide, insbesondere Calciumcarbid, können als Kondensationsmittel benutzt werden, ebenso die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Nach dem Patent[3]) der Baseler Chemischen Fabrik wirkt Natriumoxyd bei der Phenylglycinschmelze und bei niedriger Temperatur viel glatter als das Hydroxyd. L. Lilienthal[4]) verbesserte das Heumannsche Verfahren dadurch, daß er während der Schmelze des Phenylglycins mit Ätzalkalien eventuell unter

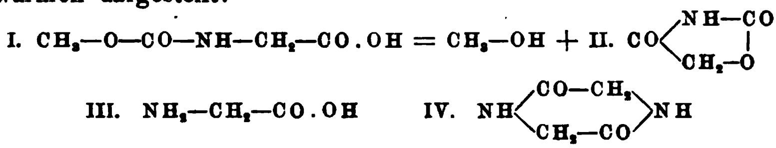
---

[1]) D. R.-P. 168292, 171172. — [2]) D. R.-P. 166213, 166214, 166974. — [3]) D. R.-P. 165691. — [4]) D. R.-P. 166447, 179759.

Zusatz von Kalk, Magnesium, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle gleichzeitig **Ammoniak** oder andere sauerstofffreie Gase — Wasserstoff, Stickstoff, Leuchtgas, Ligroin-, Benzoldämpfe — über oder durch das Reaktionsgemisch leitet. Es soll sogar annähernd theoretische Ausbeute erzielt werden.

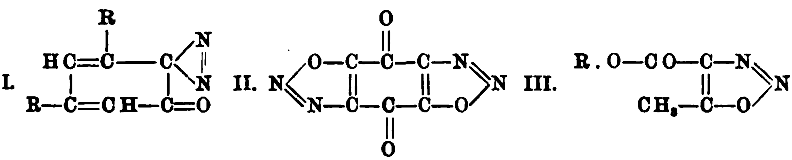
IV. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Das intramolekulare Anhydrid der Glycincarbonsäure (II) hat H. Leuchs[1]) aus Carbäthoxyglycylchlorid mit 30, aus Carbomethoxyglycylchlorid (I) mit 70 Proz. Ausbeute durch Erwärmen dargestellt:



Durch Wasser wird der Ring gesprengt, und unter Kohlensäureentwickelung je nach den Bedingungen Glycin (III) oder ein Anhydrid des Glycins gebildet, das nicht identisch ist mit dem hier formulierten normalen bimeren „Diketopiperazin" (IV), sondern vielleicht das von L. Balbiano und D. Trasciatti aus Glycin und Glycerin oder das von Th. Curtius aus der „Biuret"-Base erhaltene Anhydrid ist.

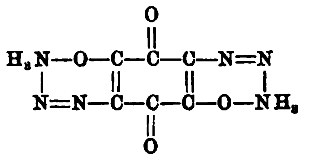
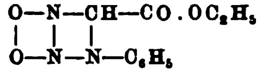
Ein Dioxychinon-bis-diazoanhydrid (II) ist nach F. Henle[2]) der früher von Nietzki für Diimidodichinoyl $C_6H_4(NH)_2 + 5H_2O$ gehaltene Körper. Die Verbindung steht als Chinonderivat ziemlich in der Mitte zwischen den gelben Diazophenolen (I) und den farblosen monocyklischen Diazoanhydriden ungesättigter aliphatischer Verbindungen, z. B. dem Diazoacetessigesteranhydrid (III):



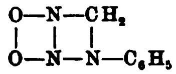
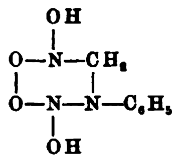
Durch Ammoniak wird die Ringkombination (II) nicht gesprengt, sondern in ihren beiden Flügeln zu Sechserringen erweitert, so daß hier gewissermaßen ein „inneres" Ammoniumsalz (IV) vorliegt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 857. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 344.

IV.  V. 

Den Doppelring V, an dessen Bildung sich nur ein Atom Kohlenstoff neben fünf anderen Atomen beteiligt, hat M. Z. Jovitchitsch[1]) aus Anilidoacetessigester und salpetriger Säure erhalten. Durch Alkali wird der Komplex nicht aufgespalten. Verdünntes Alkali liefert Phenylazdioxdiazin (VI), konzentriertes spaltet nur die Mesobindung, so daß Hydroxylierung zum Phenyldioxyhydrazdioxdiazin (VII) eintritt:

VI.  VII. 

Letzterer Körper ist in Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich.

Gruppenreagenzien.

Außer den oben (S. 168) im Kapitel „Additionen" erwähnten Verbindungen der Magnesiumsalze von B. Menschutkin kommen für die Alkohole als Gruppenreagenzien das Acetylchlorid, Chlorwasserstoff und Brom in Betracht.

L. Henry[2]) unterscheidet in der Alkoholfamilie zwei Hauptgruppen, die K—O—H-ähnlichen und die H—O—H-ähnlichen. Die ersten sind die sogenannten „tertiären" Alkohole, zur zweiten Klasse gehören die primären und sekundären. Wie freies Alkali mit Chlorwasserstoff augenblicklich Chlorid, mit Acetylchlorid Chlorid und Essigsäure bildet, so wird auch Trimethylcarbinol äußerst schnell in die Chlorverbindung verwandelt. Im Verhalten gegen Alkalimetall zeigen sich gleichfalls Ähnlichkeiten zwischen Na—OH und R_3C—OH. Äthylalkohol andererseits vereinigt sich mit Chlor- und Bromwasserstoff unter fast derselben Wärmeentwickelung wie das Wasser, die kristallinischen Verbindungen von HCl und HBr mit Äthylen- und Trimethylenglykol sind

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 2426; 31, 3036; 35, 156; 39, 3821. — [2]) Compt. rend. 142, 129. Rec. trav. chim. Pay-Bas 25, 138. Bull. Acad. Roy. Belgique 1906, p. 424. Bull. Soc. chim. Belg. 20, 152. Vgl. M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belgique 1906, p. 134.

Analoga der HCl- und HBr-Hydrate. Mit Acetylchlorid geben die primären und sekundären Alkohole bekanntlich die Essigester und freien Chlorwasserstoff. Bei der Behandlung eines Gemisches äquimolekularer Mengen primären Isobutyl- und tertiären Butylalkohols mit Chlorwasserstoff wird ausschließlich der tertiäre esterifiziert, d. h. ins Chlorid verwandelt; Acetylchlorid bzw. Essigsäure und Chlorwasserstoff liefern mit dem tertiären Alkohol Chlorid, mit dem primären Acetat:

I. $(CH_3)_3C—Cl$ II. $(CH_3)_2CH—CH_2—O—CO—CH_3$

III. $(CH_3)_2CH—CH_2—OH$ IV. $(CH_3)_3C—O—CH_2—CH(CH_3)_2$

Ebenso wird mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff das Halogenderivat gebildet aus tertiärem Butylalkohol im Gemisch mit Methylalkohol. In einem Gemisch von Acetaten primärer und tertiärer Alkohole mit fünf Kohlenstoffatomen veranlaßt Chlorwasserstoff nur die Umwandelung des tertiären ins Chlorid. Danach richtet sich auch die Spaltung gewisser gemischter Äther. So liefert Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid aus obiger Verbindung IV das Chlorid I und den freien Alkohol III bzw. sein Acetat (II). Diese unterscheidende Wirkung der genannten Agenzien ändert sich, wenn außer Kohlenwasserstoffresten eine weitere fremde Gruppe anwesend ist. So schwächt $—CH_2Cl$ den primären und sekundären Alkoholcharakter sehr bemerkbar ab. Die Chlorhydrine der tertiären Alkohole werden erst beim

V. $(CH_3)_2C(OH)CH_2—Cl$ VI. $(CH_3)_2C(OH)—CH_2—CH_2—Cl$

Erwärmen in die Chloride (V) übergeführt. Die Wirkung des Chlors wächst natürlich mit seiner Anhäufung, wobei scheinbar zwei Gruppen $—CH_2Cl$ so wie eine Gruppe $—CHCl_2$ wirken. Wird zwischen die alkoholische Gruppe und die chlorhaltige ein Methylen (VI) eingeschoben, so tritt die ursprüngliche Reaktionsfähigkeit wieder auf. Dieselbe Wirkung wie die chlorhaltigen Gruppen äußern auch CN, CO.OH und $CO.OC_2H_5$. Gegen Acetylchlorid verhalten sich solche tertiären Alkohole wie primäre und sekundäre, d. h. sie liefern unter Chlorwasserstoffentwickelung Acetate. Wir erinnern hier an die im Vorjahre[1]) besprochenen Beobachtungen A. v. Baeyers über halogenierte Triphenylcarbinole. Über die Benutzung des Broms zur Unterscheidung isomerer, sekundärer und tertiärer Fettalkohole hat sich gleichfalls L. Henry geäußert. Je weniger Wasserstoffatome zusammen mit der OH-Gruppe an einem Kohlenstoffe sitzen, desto heftiger wirkt Brom. Während z. B. sekundäre Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartig mit Brom reagieren, widerstehen tertiäre

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 207 (1905).

Alkohole anfangs selbst im Sonnenlicht dem Brom. Beim Erwärmen vollziehen sich dann auch hier lebhafte Reaktionen.

Für die Aminosäuren, die bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen entstehen, hat bekanntlich E. Fischer ein sehr brauchbares Trennungsverfahren in der fraktionierten Destillation ihrer Ester geschaffen. M. Siegfried [1]) beschrieb neuerdings ein Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Aminosäuren, das auf der verschiedenen Löslichkeit der Erdalkalisalze der aus den Aminosäuren durch Alkali bzw. Erdalkali und Kohlensäure gebildeten Carbaminosäuren beruht:

$$NH_2-CH_2-CO.OH + 2KOH + CO_2$$
$$= KO.CO-NH-CH_2-CO.OK + 2H_2O$$

Aus den Carbaminosäuren können ja die Aminosäuren leicht regeneriert werden, so daß diese Gruppenreaktion voraussichtlich bei der Isolierung von Peptonen und anderen intermediären Spaltungsprodukten der Proteïnkörper gute Dienste zu leisten verspricht.

Wir schließen dieses Kapitel mit der Erwähnung einiger Cyanverbindungen. Auffällige Unterschiede homologer cyklischer Molekeln im Verhalten zu Nickelcyanürammoniak beobachteten K. A. Hofmann und H. Arnoldi [2]). Die Verbindung $Ni(CN)_2NH_3.C_6H_6$ gestattet leicht Benzol nachzuweisen, aber Toluol sowie die Homologen geben keine analoge Fällung. Ferner versagten Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Diphenyl, Triphenylmethan und -carbinol, Styrol, Amylen. Auch die Homologen des Anilins und Phenols sowie die Äther des Phenols, die Halogen- und Nitrobenzole zeigten nicht das Verhalten der Stammkörper: Benzol, Anilin und Phenol. Dagegen wurden außerhalb der Benzolgruppe Analoga positiver Natur gefunden, und zwar im Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furfuran (also auch Stammkörper), nicht aber im α-Pikolin und Chinolin.

Verbindungen der Ferri-, Ferro- und Kobalticyanwasserstoffsäure mit Furfurol und mit Stickstoff enthaltenden Körpern beschrieben F. Wagener und B. Tollens [3]). Außer Furanderivaten sind namentlich je drei Salze charakterisiert worden von Trimethylamin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Hexamethylentetramin, Pyridin, Piperidin, Chinolin und Betaïn. Ob sich auf verschiedene Löslichkeit Trennungsmethoden gründen lassen, ist nicht zu ersehen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 397. — [2]) Ibid., S. 339. — [3]) Ibid., S. 410.

Bestimmungsmethoden.

Eine neue Modifikation der organischen Elementaranalyse hat O. Carrasco[1]) vorgeschlagen, nach welcher das Verbrennungsrohr nicht von außen, sondern von innen mit dem elektrischen Strom erhitzt wird. Ein vom Erfinder gemeinsam mit G. Plancher verbesserter Apparat wird von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ in Berlin geliefert.

Für die Bestimmung der Halogene benutzen W. Vaubel und O. Scheuer[2]) die Zersetzung durch Schwefelsäure, bei der die Halogenwasserstoffsäuren gebildet und in entsprechender Weise in Silbersalzlösung aufgefangen werden. Bei flüchtigen Körpern oder solchen, die das Halogen nicht leicht vollständig abgeben, muß ein Kühler bzw. ein zweiter mit Schwefelsäure beschickter Entwickelungskolben angewendet werden.

Daß man mittels metallischem Natrium und Alkohol quantitativ das Halogen aus Benzolkörpern herausnehmen kann, hat A. Stepanow[3]) am Chlorbenzol, -toluol, am Brombenzol, -naphtalin, Chlornitrobenzol und Hexachlorbenzol gezeigt.

Von speziellen Bestimmungen, für die wiederum sehr zahlreiche Einzelvorschriften gegeben wurden, erwähnen wir folgende:

Aceton addiert bekanntlich Bisulfit. A. Jolles[4]) titriert die nach 30stündigem Stehen gebildete Verbindung $(CH_3)_2C(OH)SO_3Na$ mit Jodlösung. Derselbe Autor hat ein analoges Verfahren für Pentosen[5]) ausgearbeitet. Letztere werden zunächst durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt. Das Furfurol wird mit Wasserdampf übergetrieben und in einem aliquoten Teil des Destillats in sein Bisulfit verwandelt:

$$C_4H_3O.CHO + KHSO_3 = C_4H_3O.CH(OH).SO_3K.$$

Hier kann schon nach zweistündigem Stehen der Überschuß des Bisulfits durch Zurücktitrieren mit Jodlösung bestimmt werden.

Zwei neue Methoden zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers beschrieb B. Glassmann[6]), verglich sie untereinander und mit der polaristrobometrischen Methode. Es ergab sich gute Übereinstimmung. Bei der Verwendung zur Zuckerbestimmung im Harn liegt allerdings eine Fehlerquelle vor, die durch die Anwesenheit von Kreatinin bedingt ist. Nach C. Arnold[7]) beträgt dessen Tagesquantum ungefähr 2 g. Die Titrationen Glassmanns beruhen auf der Bestimmung des aus alkalischer Quecksilbercyanid- bzw. Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung ge-

---

[1]) Rend. R. Accad. dei Lincei Roma 14 [2], 608, 612. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 167. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4056. — [4]) Ibid., S. 1306. — [5]) Ibid., S. 97. — [6]) Ibid., S. 503. — [7]) Ibid., S. 1227.

fällten Quecksilbers, das in Nitrat übergeführt und nach Rupp-Krauss mit Rhodanammonium und Eisenalaunindikator (Volhard) gemessen wird:

$$HO.CH_2[CH(OH)]_4CHO + 3Hg(CN)_2 + 6KOH = 4H_2O + 6KCN + 3Hg + HO.CO.[CH(OH)]_4.CO.OH$$

$$HO.CH_2[CH(OH)]_4CHO + 3HgJ_2.2KJ + 6KOH = 4H_2O + 8KJ + 3Hg + HO.CO[CH(OH)]_4CO.OH.$$

Gasvolumetrisch kann Glucose dadurch bestimmt werden, daß man die Umsetzung zwischen einem Hydrazinsalz und der bekannten überschüssigen Menge einer titrierten Quecksilbercyanidlösung herbeiführt und den entwickelten Stickstoff mißt:

$$2Hg(CN)_2 + 6KOH + N_2H_4.H_2SO_4 = K_2SO_4 + 4KCN + 2Hg + 2N + 6H_2O.$$

Auch eine neue Harnstoffbestimmung kann auf dieser Reaktion begründet werden [1]).

C. Contelle und M. Guthzeit [2]) haben gelegentlich einer synthetischen Arbeit Methoden angegeben, um Ameisensäure, Malonsäure, Natriumdicarboxylglutaconsäureester und Chloroform im Reaktionsgemisch quantitativ zu bestimmen. Die hier nicht wiederzugebenden Einzelheiten lassen ersehen, daß die Kombination bekannter Einzelmethoden weitgehender Verwertung zugänglich ist. Speziell für Malonsäure wird das in 60-proz. Alkohol unlösliche Baryumsalz, $C_3H_2O_4Ba.H_2O$, benutzt.

P. Carles [3]) schlug Verbesserungen zur technischen Weinsäurebestimmung vor, und zwar zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinhefen und gemischten Weinsteinen, und J. F. Tocher [4]) fand charakteristische Unterschiede zwischen Äpfel-, Wein- und Citronensäure im Verhalten zu Kobaltsalzen, mit deren Lösung Weinsäure rote, die beiden anderen Säuren tiefblaue Farbe zeigen. Die Weinsäuremischung wird mit Alkali farblos, beim Kochen tiefblau, um beim Abkühlen wieder zu verblassen. Die blauen Lösungen der beiden anderen Säuren unterscheiden sich dadurch, daß Calciumchlorid die der Citronensäure beim Kochen fällt, die der Äpfelsäure nicht.

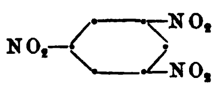
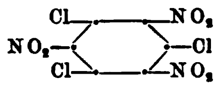
Regelmäßigkeiten bei Reaktionen.

Eines der dunkelsten Kapitel ist die Beziehung der Konstitution zu den chemischen Reaktionen, die sich in den Geruchsnerven abspielen. G. Woker [5]) hat gewisse Regelmäßigkeiten in

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 706. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 49. — [3]) Bull. Soc. Chim. 35, 571. — [4]) Pharm. Journ. 23, 87. — [5]) Journ. of Phys. Chem. 40, 455.

Tabellen zusammengestellt. Der Geruch wächst natürlich im allgemeinen mit der Flüchtigkeit der Verbindungen, besonders in der Reihe der ungesättigten. Häufig riechen Körper mit Doppelbindungen angenehm, solche mit dreifachen unangenehm. Der campherartige Geruch ist vielen Verbindungen gemeinsam, die an einem Kohlenstoffatom alle Wasserstoffe substituiert haben und zwar mindestens zwei davon durch identische Gruppen. Die Gegenwart mehrerer doppelten oder dreifachen Gruppen, z. B. $(CH_3)_3C$— verstärkt den Geruch. Auch Kompensationen kommen vor, indem manche Gruppen, die einzeln den Geruch fördern, sich gegenseitig beeinträchtigen. Dies zeigt sich insbesondere in der Harnsäuregruppe.

Bei dem Interesse, das man mit Rücksicht auf die begonnene „Chemie der labilen Verbindungen" den Additionsprodukten entgegenbringen muß, wollen wir an dieser Stelle noch die an solchen beobachteten Abspaltungen und Umlagerungen besprechen, wie sie von J. J. Sudborough und N. Picton[1]) beschrieben worden sind. Symmetrisches Trinitrobenzol (I) und verschiedene andere Trinitroderivate bilden leicht Additionsprodukte mit α- und β-Naphtylamin und anderen Arylaminen:

I.  II. 

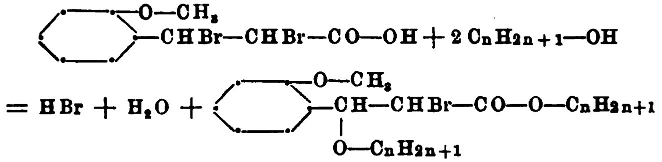
III. $(NO_2)_3C_6H_2—NH—C_{10}H_7$.

Auch Trichlortrinitrobenzol (II) besitzt diese Additionsfähigkeit für α-Naphtylamin. Drei Methylgruppen, drei Bromatome oder zwei Methoxylgruppen aber verhindern die Anlagerungsfähigkeit. Die aus den Naphtylaminen und den Chlorderivaten des Di- und Trinitrobenzols entstehenden Additionsprodukte verlieren leicht Salzsäure und liefern Verkettungsprodukte vom Typus des Pikryl-β-naphtylamins (III). Die meisten dieser Verbindungen treten in einer schwefelgelben und einer roten Modifikation auf, die ineinander umgewandelt werden können. Ihre Monokaliumsalze werden leicht durch Wasser hydrolysiert und bilden keine Acetylverbindungen. Eigentümliche Farbenerscheinungen beobachteten auch E. Nölting und E. O. Sommerhoff[2]) als sie Trinitrobenzol mit Tetrahydrochinolin und Amidotoluchinolin vereinigten: die Verbindungen waren gefärbt, ebenso wie die mit anderen Aminen, dagegen waren Verbindungen des Chinolins und 1-2-Xylochinolins farblos, wie die Additionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. Auch diese

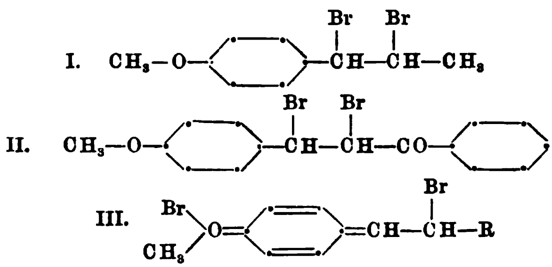
[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 583; vgl. Ch. L. Jackson und L. Clarke, Ibid. Proc. 22, 83. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 76.

Forscher fanden eine Begrenzung der Reaktion, indem die methylierten Trinitroderivate des m-Xylols, Mesitylens, Butylxylols die Additionsfähigkeit nicht mehr besaßen. Die Vereinigung fand meist in äquimolekularem Verhältnis statt, bei den Diphenylaminen und Chinolinen aber kamen auf 1 Mol. Base 2 Mol. des Nitrokörpers.

Über den Einfluß von Alkyloxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen[1]) hat A. Werner Erfahrungen gesammelt. Hier handelt es sich nicht um die so oft beobachtete „sterische Hinderung" von der Ortho-Stellung aus, sondern um eine Förderung z. B. der Umsetzung:



während das um $O—CH_3$ ärmere Zimtsäuredibromid einen solchen Verlust des Broms nicht zeigt. Die Wirkung der Oxyalkylreste äußert sich auch von der Para-Stelle aus in der gleichen Weise: Anetholdibromid (I) gibt sofort beim Zusammenreiben mit Phenol und Naphtol Bromwasserstoff. Auch Anisylidenacetophenondibromid (II) zeigt die große Reaktionsfähigkeit:



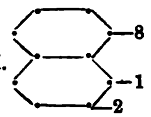
Ob ein solcher Einfluß durch Annahme oxoniumartiger, chinoider Zwischenformen (III) ähnlich den unten bei den Sauerstoffverbindungen von Auwers und Zincke behandelten Pseudobromiden erklärt werden kann, ist zweifelhaft.

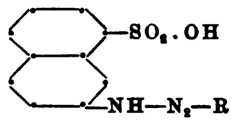
Sterische Hinderungen in der Naphtalinreihe beschrieb C. Smith[2]). Bekanntlich tritt bei manchen Reaktionen, z. B. bei

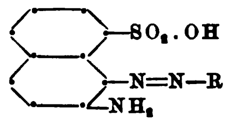
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 27; vgl. G. Goldschmiedt, Ibid., S. 651. — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 1505.

Ringschlüssen, eine Ähnlichkeit in dem Einfluß der peri-Stellung (1,8) mit der ortho-Stellung (1,2) zutage:

I. 

II. 

III. 

Bei gewissen 1,2,8 substituierten Naphtalinkörpern treten Unregelmäßigkeiten auf. So verhindert ein Substituent mit großem Molekularvolumen von 8 aus die molekulare Umlagerung des Diazoamins (II) zum Aminoazokörper III. Sitzen am NH_2 zwei Methyle, so findet überhaupt keine Reaktion mit Diazoniumsalzen statt. Die Nitrogruppe erlaubt von 8 aus die Bildung des III analogen Aminoazokörpers, gestattet aber wiederum nicht die Acetylierung des in 1 sitzenden Aminorestes. Auch für die Farbstoffbildungen aus „G"- und „R"-Salz werden diese Verhältnisse herangezogen.

Physikalische Eigenschaften.

Kristallisations-, Schmelz- und Löslichkeitserscheinungen und die farbigen Erscheinungen sind von den verschiedensten Seiten intensiv bearbeitet worden. Da hiermit das Gebiet der physikalischen Chemie betreten wird, müssen wir uns möglichst kurz fassen und wenigstens andeuten, welchen hervorragenden Anteil die organische Chemie als Lieferantin des Untersuchungsmaterials an diesen Errungenschaften hat.

Die Mischbarkeit von kristallisierten Phasen auf dem Gebiet der Kohlenstoffchemie betrachtete F. M. Jäger[1]). Er kommt zu folgenden Schlüssen: Organische Körper von verschiedenem chemischen Charakter können sich in mehr oder weniger großen Konzentrationen mischen, wenn die räumlichen Bindungsverhältnisse innerhalb der Molekelarten analog sind; die Ausdehnung des Mischungsgebietes vergrößert sich mit steigender Analogie. Der Hauptfaktor, der den Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Natur organischer Körper beherrscht, ist nicht der chemische Gesamtcharakter der Verbindung, sondern ihre räumliche Konfiguration.

Aus den neuen Beobachtungen O. Lehmanns[2]) über die „fließenden Kristalle" sei folgendes hervorgehoben.

Im p-Oxyzimtsäureäthyl-, -allyl- und -propylester wurden neue Beispiele scheinbar lebender weicher Kristalle gefunden. Solche traten auf, wenn man die Körper mit einem Lösungsmittel befeuchtete

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie 42, 236. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 1.

und nahe zum Schmelzen erhitzte. Die Bewegungserscheinungen und Kraftäußerungen machen den Eindruck eines von Infusorien erfüllten Wassertropfens. Der Formenreichtum ist ungemein mannigfaltig. Am genannten Äthylester wurde auch die Erscheinung von haarförmig dünnen, schnell wachsenden, anormalen Kristallen, sogenannten Trichiten[1]), beobachtet. Eigentümliche Farbenerscheinungen[2]) bei fließenden Kristallen wurden in der Cholesteringruppe beschrieben. Das Cholesterincaprinat[3]) tritt in zwei fließend-kristallinischen Modifikationen auf, deren Umwandlung reversibel ist. Das Formiat bildet im festen Zustande drei verschiedene Modifikationen. D. Vorländer, der zuerst den p-Azooxybenzoësäureäthylester als Beispiel von kristallinisch-flüssigen Substanzen geliefert hatte, hat neues Beobachtungsmaterial[4]) bei den homologen Estern, ferner den aliphatischen Estern der p-Azooxyzimtsäure, dem p-Azoxybenzalacetophenon und dem entsprechenden Benzalazin beigebracht. Er berichtete auch über neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren[5]), die den von Lehmann in der Cholesteringruppe aufgefundenen ähnlich sind und verschiedene Anisal-p-aminobenzolabkömmlinge betreffen.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel arbeitet seit mehreren Jahren P. Walden[6]). Als „Normalelektrolyt" gilt Tetraäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$. Es wurde für eine große Zahl von organischen Flüssigkeiten die dissoziierende Kraft untersucht, ihr Zusammenhang mit der Konstitution, den Dielektrizitätskonstanten, der inneren Reibung und anderen naheliegenden Erscheinungen beleuchtet und schließlich das Problem bearbeitet: Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Lösungsvermögen der Ionisierungsmittel und ihren übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften? Wodurch wird die Löslichkeit eines gegebenen Körpers in verschiedenen Solventien bedingt? Aus der Inangriffnahme der experimentellen Beantwortung dieser Fragen müssen wir uns begnügen, einen Zusammenhang hervorzuheben: es ist der zwischen Lösungsvermögen und Dielektrizitätskonstante der Solvenzien. Es haben nämlich die Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante gewöhnlich auch dem Normalelektrolyten gegenüber ein großes Löslichkeitsvermögen, während die geringste Lösungstendenz mit kleinen Dielektrizitätskonstanten parallel geht. In der homologen Reihe des Normalelektrolyten steigt die Löslichkeit: Tetramethyl- $<$ Tetraäthyl $<$ Tetrapropyl; je komplexer die Alkylgruppen des Kations, um so größer die Lösungs-

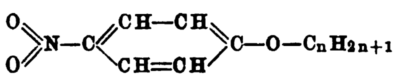
[1]) Ann. d. Phys. 19, 22. — [2]) Physikal. Zeitschr. 7, 578. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 750. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 803. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 357. — [6]) Ibid. 46, 103; 54, 130; 55, 207, 281, 683; vgl. P. Walden, M. Centnerszwer, Ibid., S. 321.

tendenz des Salzes in den verschiedenen Solvenzien. Dagegen nimmt in der homologen Reihe der Solvenzien das Lösungsvermögen um so mehr ab, je weiter wir uns vom ersten Gliede entfernen.

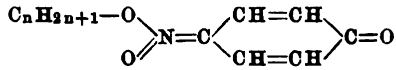
E. C. Bingham hat gemeinsam mit H. C. Jones[1]) gezeigt, daß zwischen der Leitfähigkeit einer Lösung in einem Lösungsmittelgemisch und ihrer Fluidität ein inniger Zusammenhang besteht. Er hat ferner für eine große Anzahl organischer Flüssigkeiten die Änderung der Fluidität mit der Temperatur berechnet. In homologen Reihen nimmt bei konstanter Temperatur die Fluidität mit wachsendem Molekulargewicht ab. Nur bei höherer Temperatur sind die Fluiditätstemperaturkurven nahezu geradlinig, da sie wahrscheinlich hyperbolisch sind.

Die flüssige Kohlensäure hat E. H. Büchner[2]) als Lösungsmittel verwendet. Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande und eine Lösungslinie, die über ihre ganze Breite unter der kritischen Linie läuft, zeigte sich bei p-Dichlorbenzol, Essigsäure(?), Campher, Äthylalkohol (?), Schwefelkohlenstoff, Äther, Pentan, Amylen, Acetylen, Benzol, p-Xylol. Die Löslichkeitslinie schnitt die kritische bei Naphtalin, Phenanthren, Jodoform, p-Dibrombenzol, Borneol, substituierten Phenolen, Phtal- und Bernsteinsäureanhydrid, α-Naphtylamin, Harnstoff, Benzamid und fast allen anorganischen Substanzen, außer Gasen. Beschränkte Löslichkeit fand sich bei a) fetten Alkoholen, Bromoform; b) Urethan, Thymol, o-Nitrophenol, Nitrobenzol u. a., wo die gegenseitige Löslichkeit bei den unter a) genannten mit dem Erwärmen zu-, bei den unter b) aufgeführten abnahm.

Über die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern hat sich auf Grund neuerer Beobachtungen A. Hantzsch[3]) ausgesprochen, wobei eine Diskussion mit H. Kauffmann[4]) stattfand. Es gelang Hantzsch, nachzuweisen, daß alle von ihm in völlig reinem Zustande erhaltenen konstitutiv unveränderlichen Nitrobenzol- und Nitrophenol-Derivate farblos sind und im sichtbaren Teile des Spektrums keine Lichtabsorption zeigen, daß ferner eine den stabilen, farblosen echten Nitrophenoläthern isomere Reihe von labilen roten, im sichtbaren Teile des Spektrums sehr stark absorbierenden chinoiden aci-Nitrophenoläthern existiert[5]):

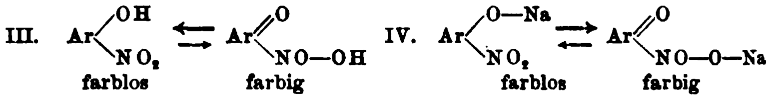
I. 

[1]) Amer. Chem. Journ. 34, 481; 35, 195. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 664. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1084, 3072, 3080, 4153. — [4]) Ibid., S. 1959, 4237, 4243. — [5]) S. o. S. 153.

II. 

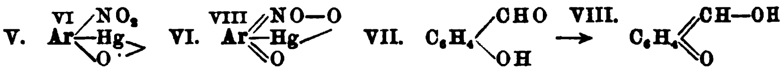
Die letzteren wurden ausschließlich aus den Silbersalzen erhalten. Ihre Verseifung erfolgt (wie oben mitgeteilt) im Verhältnis zu der der echten Äther außerordentlich rasch.

Das Gleichgewichtsverhältnis der freien Nitrophenole wird durch III, das der Salze durch IV wiedergegeben:



Damit wird natürlich an der alten Chromophor-Farbstofftheorie gerüttelt.

Weitere Abkömmlinge dieser Pseudomerie sind die Mercurinitrophenolanhydride[1]) V und VI:



Auch von Aldehydphenolen (VII), die farblos sind, gibt es farbige, dem Typus VIII entsprechende Derivate „Chromo“-Aldehydphenole. In analoger Weise werden die Farbenerscheinungen bei Oxyketonen der aromatischen Reihe, den Oxychromonen, Oxyanthronen gedeutet, sowie die Isomerisation von Oxybenzoësäurederivaten. Allgemein sind die Verhältnisse durch folgende Sätze wiedergegeben:

Farblosigkeit oder Gleichfarbigkeit der Wasserstoff-, Alkyl-, Acylverbindungen, festen Salze (mit farblosen Metallatomen) und Ionen bedeutet im Sinne der Pseudomerie die absolute konstitutive Unveränderlichkeit des Säurerestes XO bei den Substitutionen: X—OH ⟶ X—O—CH_3; X—OMe.

Farblosigkeit der H- und Alkylverbindung, Farbigkeit der Ionen und Salze mit farblosen Metallen: Umwandlung = „Halochromie“. Die H-Verbindungen sind also „Pseudosäuren“.

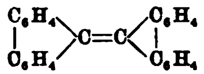
Farbigkeit (meist schwach) der H-Körper, Farbigkeit (intensive) der Salze und Ionen, Farblosigkeit der Alkylderivate veranlassen zu folgender Auffassung: Farbloses = Typus der Pseudosäure; Farbiges = Typus der echten (chinoiden) Säure; schwachfarbige H-Körper: feste Lösungen von farbiger echter Säure in farbloser Pseudosäure.

Bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen, farbigen organischen Nichtelektrolyten, wie Azokörpern, Chinonen, Chinoiden, farbigen Diketonen wird die Körperfarbe ohne nachweisbare

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1105.

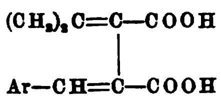
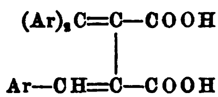
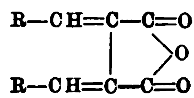
intramolekulare Umlagerungen kontinuierlich gesteigert oder gemindert durch die Beschaffenheit der mit der „chromophoren" Molekel verbundenen Gruppen. Aus Messungen der Farbintensität des Bis-Diphenylenäthylens (I) und des Azobenzols (II)

I.  II. $C_6H_5—N=N—C_6H_5$

in verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich für alle Konzentrationen Gültigkeit des Beerschen Gesetzes $\frac{C}{E} = A$, d. h. das Absorptionsverhältnis A oder das Verhältnis der Konzentration C der gelösten Stoffe zum Extinktionskoëffizienten E ist konstant. Für obige und analoge Körper ergab sich eine starke Abhängigkeit der Farbintensität von der Natur des Lösungsmittels: sauerstoffhaltige Lösungsmittel, Wasser, Alkohol wirken meist viel stärker „farbaufhellend" als Kohlenwasserstoffe, namentlich Benzol.

Einen besonders eigenartigen Fall beschrieb Kauffmann[1]), nämlich den Nitrohydrochinondimethyläther, $NO_2—C_6H_3(OCH_3)_2$, der selbst intensiv gelb ist, in Ligroin aber sich farblos löst, um wieder daraus gelb sich auszuscheiden. Andere Lösungsmittel, namentlich die assoziierenden, lösen ihn mit blaßgelber, die dissoziierenden mit mehr oder weniger intensiv gelber Farbe.

Wir haben im Vorjahr[2]) ausführlich die Arbeiten H. Stobbes über die farbigen Fulgide besprochen. Aus der Fortsetzung[3]) und Zusammenfassung[4]) geht hervor, daß derselbe chemische Vorgang — Anhydrierung einer Dicarbonsäure — aus nahezu gleichfarbigen Verbindungen derselben Körperklasse ganz verschiedenfarbige Derivate erzeugt. Die Gruppe A der weißen und gelben Monoarylfulgensäuren liefert gelbe bis hellorange Fulgide, die gleichfalls weißen bis gelben Triarylfulgensäuren der Gruppe B geben orange bis rubinrote Fulgide:

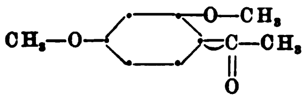
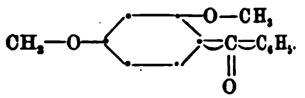
A.  B.  C. 

Der Träger der Fulgidfarbe ist nicht der Tetrahydrofurfuranring als solcher, „sondern vielmehr die vier benachbarten ringförmig angeordneten ungesättigten Radikale". Die Doppelbindungen charakterisieren die Fulgide als p- und o-Chinone des Tetrahydrofurfurans (C).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4240, 4243. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 215 (1905). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 292, 761. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 349, 337.

Die Erscheinungen der Fluorescenz sind von verschiedenen Forschern verfolgt worden. H. Kauffmann[1]) (vgl. oben, S. 129) fand, daß speziell die Thielesche Theorie der Partialvalenzen für das Fluorescenzproblem Perspektiven eröffnet. So wirkt Carbonyl als ein um so besseres Fluorogen, je mehr Partialvalenz ihm bei seiner Verkettung mit dem Ring des Luminophors zur Verfügung steht, was der Unterschied zwischen Dimethoxy-

I.  II. 

acetophenon (I) und Dimethoxybenzophenon (II) illustrieren möge.

Auch die Äthylenbindung äußert um so stärkere fluorogene Eigenschaften, je mehr Partialvalenz zu ihrer Bindung an das „Luminophor" verbraucht wird.

J. Formanek[2]) hat Regelmäßigkeiten zusammengestellt und insbesondere an Beispielen gezeigt, wie wichtig das Vorhandensein eines sechsgliederigen Ringes ist, welche Rolle die auxochromen Gruppen spielen und welche Abhängigkeit vom Lösungsmittel sich bemerkbar macht.

L. Francesconi und G. Bargellini[3]) sind der Ansicht, daß in der Methanreihe Fluorescenz nicht zu finden ist, daß aber alle aromatischen Verbindungen zu fluorescieren vermögen. Sie unterscheiden „auxo-" und „batoflore"-Gruppen (vgl. oben S. 129) und haben ein größeres Material untersucht, um den Einfluß dieser Gruppen festzulegen. Am energischsten wirkt NH_2 als auxoflor, dann folgt OH. Die Azogruppe ist eine der energischsten batofloren Gruppen, ebenso der Benzoylrest.

G. Woker[4]) beobachtete, daß das Fluorescenzvermögen von Lösungen durch Zusatz von Farbstoffen aufgehoben werden kann, so beim Chininsulfat durch Pikrinsäure, beim Petroleum durch Methylorange.

Die latente Fluorescenz, die alle Benzolderivate besitzen, kann durch dieselben Mittel sichtbar gemacht werden, die die sichtbare Fluorescenz vermindern, nämlich durch Einführung chromophorer und salzbildender Gruppen. Am wirksamsten in dieser Beziehung sind zwei Phenolgruppen in Orthostellung.

Was die auch im Vorjahr[5]) ausführlich besprochenen Absorptionsspektra betrifft, so wollen wir uns diesmal darauf beschränken, anzuführen, daß W. N. Hartley[6]) einen zusammen-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 344, 30. — [2]) Zeitschr. f. Farbenindustrie 5, 142, 164. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [2] 15, 184. — [4]) Journ. of Phys. Chem. 10, 370. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 199 (1905). — [6]) Chem. News 94, 29.

fassenden Vortrag gehalten hat, aus dem unter anderem hervorgeht, daß auch heterocyklische Systeme, wie Pyridin und Chinolin starke Absorptionsbänder zeigen, so daß man die spektroskopische Methode als ein gutes Hilfsmittel zur Identifizierung von Alkaloiden gebrauchen kann.

Die Beziehung, die zwischen sogenannter „sterischer Hinderung“ und den Absorptionserscheinungen speziell bei Ketoverbindungen besteht, ist von A. W. Stewart, E. Ch. C. Baly und E. G. Marsden [1]) verfolgt worden (s. oben, S. 128).

Den „Zustand“ von Benzolderivaten hat H. Kauffmann [2]) auf magnetooptischem Wege untersucht und findet, daß der Zusammenhang zwischen magneto-optischer Anomalie und chemischen und physikalischen Eigenschaften dazu führt, der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Benzolderivate dieselbe Wichtigkeit beizumessen, wie der Leitfähigkeit der Elektrolyte. Die Anomalie zeigt besonders hohe Werte bei violett fluorescierenden Verbindungen, die sich nach Kauffmann im D-Zustande befinden, d. h. der Dewarschen Benzolformel [3]) entsprechen. Gesteigert wird die Anomalie noch durch Einführung von $CO-CH_3$ und von $CO-OC_2H_5$.

P. Borissow [4]) veröffentlichte Beobachtungen über die Luminescenz organischer Verbindungen bei Temperaturen von $+100^0$ bis -190^0. Er erkannte die Phosphorescenz als eine ganz allgemeine Eigenschaft bei niederen Temperaturen. Von den untersuchten 120 Stoffen luminescierten bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht: Fluoresceïn, p-Nitroanilin, Erythrosin, Indigotin, Alizarin und Cyanin. Die Lösungen mancher dieser Stoffe, z. B. des Fluoresceïns, luminescierten sehr stark. Am stärksten leuchteten organische Säuren, Albumin und manche Alkaloide. Die vorherrschende Farbe der Luminescenz ist grün. Die Dauer des Leuchtens ist bei der Temperatur der flüssigen Luft fast unabhängig von der Dauer der vorangehenden Belichtung, falls diese länger als eine Sekunde gedauert hat. Durch Temperaturerhöhung wird die Farbe mehr bläulich und nähert sich der des weißen Lichtes. Während die Konzentration der Lösung keinen merkbaren Einfluß auf die Intensität, Farbe und Dauer des Phosphorescenzlichtes zu haben scheint, äußert sich die Natur der Solvenzien so, daß in Chloroform- und Benzollösungen die Dauer des Lichtes identisch ist mit der Leuchtzeit der Lösungsmittel selbst, in Wasser, Alkohol und Äther aber verschieden. Von speziellen Beobachtungen sei hervorgehoben, daß Ameisensäure,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 982. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 547. — [3]) Vgl. dieses Jahrb. XV, 203 (1905). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, physik. Teil, S. 249.

Acetaldehyd, Aceton, Phenol, Weinsäure, Dipenten, Limonen, Cocaïn und andere ohne vorherige Belichtung infolge von Temperaturerhöhungen leuchten, daß Äsculin und Kaliumplatincyanid bei der Temperatur der flüssigen Luft einen Teil der aufgenommenen Lichtenergie in latenter Form bewahren, um ihn bei Temperaturerhöhung wieder auszustrahlen und daß Milchsäure, Methylacetat, Weinsäure für sich, Äpfel-, Camphersäure und Cocaïnbromhydrat in wässeriger, α-Brompropionsäure in alkoholischer Lösung beim Erstarren leuchten.

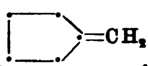
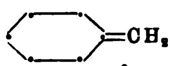
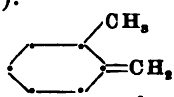
Kohlenwasserstoffe.

Bisher ist die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff nur bei Temperaturen von 1200 bis 1350° und unter der Einwirkung eines Kohlenbogenlichtes in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht worden.

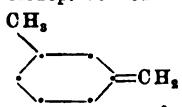
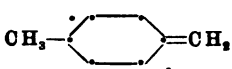
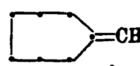
J. N. Prinz und R. S. Hutton[1]) fanden, daß bei 1700° Spuren von Acetylen entstehen; seine Menge wächst dann proportional mit der Temperatur bis 2800°. Was die Bildung von Methan oberhalb 1000° betrifft, so waren die gefundenen Mengen viel geringer, als die von Bone und Jordan[2]) angegebenen und zwar um so geringer, je reiner der Kohlenstoff war.

Die Neubestimmung der thermischen Konstanten des Acetylens durch W. G. Mixter[3]) ergab für konstanten Druck die molekulare Verbrennungswärme bei 0° 312855 cal. Aus der Verbrennungswärme von Wasserstoff, von aus Acetylen erhaltenem Kohlenstoff und aus der Zersetzungswärme des Acetylens erhält man den Wert: 311775 cal.

Von den Kohlenwasserstoffen, die in der Terpenchemie eine Rolle spielen, seien einige Reaktionen der „Methen"körper angeführt. O. Wallach[4]), der früher schon das Methencykloheptan (VI) beschrieben hatte, studierte neuerdings die entsprechenden Derivate des Cyklopentans (I), Cyklohexans (II) und der drei Methylcyklohexane (III bis V):

I.  II.  III. 

Siedep. 78—81° 105—106° 122—125°

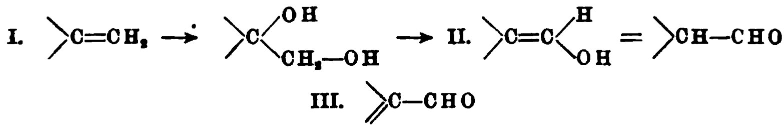
IV.  V.  VI. 

Siedep. 123—124° 122—123° 138—140°

---

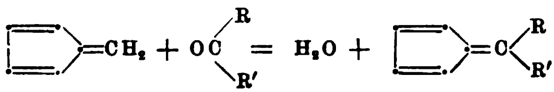
[1]) Journ. Chem. Soc. 39, 1591. — [2]) Journ. Chem. Soc. 79, 1042. — [3]) Amer. Journ. of science (Silliman) 22, 13. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 316.

Die Dichte des Methencykloheptans (VI) ist wesentlich höher, wie ja auch der Siedepunkt gegenüber den Isomeren III bis V verschieden ist. Auch die Werte der Molekularrefraktionen geben Veranlassung, für die semicyklische Methenbindung ein anderes Increment (etwa 2,05) als für die in einer Äthylenkette oder im Ring vorkommende Doppelbindung (1,707 für die *D*-Linie) zu setzen. Oxydation führt die Körper in die Glykole (I) über:

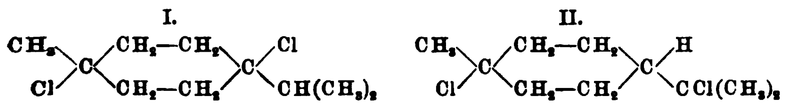


Diese verlieren unter dem Einfluß von Säuren leicht Wasser und geben gesättigte cyklische Aldehyde (II) von nicht sehr angenehmem Geruch, die sich leicht polymerisieren und kondensieren lassen. Die über die Nitrosochloride erhältlichen ungesättigten Aldehyde III riechen viel ausgesprochener nach Benzaldehyd als die gesättigten.

Kondensationsprodukte des Cyklopentadiëns haben J. Thiele und H. Balhorn[1]) beschrieben. Der Kohlenwasserstoff reagiert auch glatt mit Ketonen, während seine komplizierten Verwandten Inden und Fluoren bekanntlich durch Alkali nur mit Aldehyden verkettet werden können. Die Körper sind alle gefärbt.



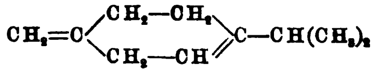
Aus der eifrigen Fortführung von O. Wallachs[2]) Studien über Terpene und ätherische Öle seien diesmal die Mitteilungen über das schon 1885 von Wallach entdeckte „Terpinen" erwähnt. Der Kohlenwasserstoff gibt ein gut charakterisiertes Nitrosit, $C_{10}H_{16}O_3N_2$, vom Schmelzp. 155°, ferner kristallisierte Additionsprodukte mit 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure (I), die denen des Dipentens (II) zum Verwechseln ähneln:

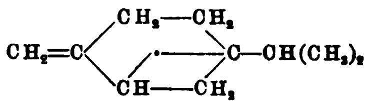


Aus den Beziehungen des Terpinens zum Sabinen (IV) leitet Wallach nach Verwerfung von acht früher diskutierten Formeln als wahrscheinlichste die folgende (III) ab:

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 348, 1. — [2]) Ibid., 82. Abhandl. 350, 141.

III. 

IV. 

Vermutlich gibt es mehrere Modifikationen des Terpinens.

Es erübrigt nun noch, einen Blick auf die seit Gombergs Arbeiten aufs neue interessant gewordene Gruppe der Triphenylmethanabkömmlinge zu werfen.

J. Schmidlin[1]) hat die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans in zwei Formen erhalten. Die eine gibt beim Zersetzen mit Salzsäure Triphenylmethan, die andere Triphenylmethyl. Letztere „α-Form" entsteht zuerst bei der Einwirkung von Magnesium auf Triphenylchlormethan in absolut ätherischer Lösung. Sie liefert mit Kohlensäure keine Triphenylessigsäure. Benzaldehyd erzeugt mit ihr ein Isomeres des Benzpinakolins, das sehr wahrscheinlich das p-Benzoyltriphenylmethan (I) ist. Wie Triphenylmethyl selbst, nimmt auch die ihm entsprechende Magnesiumverbindung sehr begierig Luftsauerstoff auf und erzeugt Triphenylmethylperoxyd. Wenn nun die in warmem Benzol gelöste gelbe α-Verbindung auf dem Wasserbade erhitzt wird, so findet die Umlagerung in die grüne β-Form statt. Diese gibt mit Kohlensäure viel Triphenylessigsäure und mit Benzaldehyd β-Benzpinakolin (II):

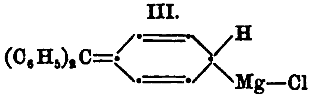
$$\text{I.}\quad (C_6H_5)_2CH{-}C_6H_4{-}Mg{-}Cl + C_6H_5{-}CHO + O = (C_6H_5)_2CH{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_5 + Cl{-}Mg{-}OH.$$

$$\text{II.}\quad (C_6H_5)_3C{-}Mg{-}Cl + C_6H_5{-}CHO = C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\ O-Mg-Cl}}{\overset{\substack{H\\ |}}{C}}{-}C(C_6H_5)_3$$

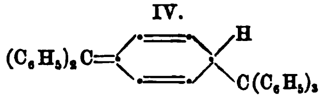
$$\rightarrow C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{\overset{\substack{H\\ |}}{C}}{-}C(C_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}C(C_6H_5)_3.$$

Statt der sub I gegebenen Formel der α-Magnesiumverbindung plaidiert Schmidlin für die chinoide (III), die in naher Beziehung steht zur Jacobsonschen Triphenylmethylformel (IV):

III.



IV.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 628, 4183.

A. Hantzsch[1]) machte auf die Analogie der Triphenylmethanreihe mit der Trinitromethanreihe aufmerksam: hier wie dort fehlen die entsprechenden Hexasubstitute des Äthers. Er ist der Ansicht, daß im Gombergschen Triphenylmethyl doch das Hexaphenyläthan vorliegt, in welchem der die beiden Reste verbindende Affinitätsbetrag eben äußerst gering ist, so daß leicht Derivate des Triphenylmethyls gebildet werden.

Wie man sieht, wogt der Kampf um den dreiwertigen Kohlenstoff hin und her. Solange nicht auf einwurffreiem Wege hergestelltes Hexaphenyläthan bekannt geworden und mit „Triphenylmethyl" verglichen ist, solange von letzterem nicht die Dampfdichte in Übereinstimmung mit der Formel gefunden ist, wird eine definitive Erledigung dieser Frage nicht zu erwarten sein.

Aus Gombergs eigenen Arbeiten[2]) sei noch folgendes angeführt. Gemeinsam mit L. H. Cone gelang die Darstellung von Tetraphenylmethan aus Triphenylchlormethan und Phenylmagnesiumbromid:

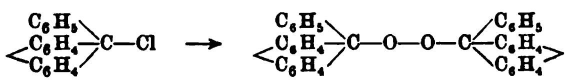
$$(C_6H_5)_3C{-}Cl + Br{-}Mg{-}C_6H_5 = Cl{-}Mg{-}Br + (C_6H_5)_4C.$$

Die schlechte Ausbeute soll durch die „sterische" Hinderung der drei Phenyle sich erklären; Benzylchlorid liefert mit vorzüglicher Ausbeute das unsymmetrische Tetraphenyläthan:

$$(C_6H_5)_3C{-}Cl + Cl{-}Mg{-}CH_2{-}C_6H_5 = Cl{-}Mg{-}Cl + (C_6H_5)_3C{-}CH_2{-}C_6H_5.$$

Auch Analoga des letzteren wurden erhalten, die alle sehr gut kristallisieren.

Als Vorstufe zum Hexaphenyläthan sei das Pentaphenyläthan namhaft gemacht, das nach vorstehendem Schema aus Triphenylchlormethan und Diphenylbrommethan entstand. Ein Analogon des Triphenylmethyls liegt in diesem Kohlenwasserstoff, der aus Phenylchlorfluoren durch molekulares Silber erzeugt wird, insofern vor, als er nur in der Form seines Superoxyds[3]) gefaßt wurde. Letzteres kristallisiert mit 2 Mol. „Kristallbenzol":



Andere Peroxyde wurden analog aus den in den Kernen halogenierten Triphenylchlormethanen erhalten, wobei Erscheinungen auftraten, die zu folgenden Schlüssen führten: Die gefärbten Verbindungen, die bei ausschließlicher Entfernung des Carbinolchlors entstehen, haben die gleiche Konstitution wie das Triphenyl-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2478; vgl. J. Schmidlin, ibid., S. 4199; A. E. Tschitschibabin, Journ. f. prakt. Chem. 74, 340. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1461, 2957, 3275; vgl. M. Freund, ibid., S. 2237. — [3]) Vgl. H. Staudinger, ibid., S. 3060.

methyl, sie geben unter ähnlichen Bedingungen wie dieses sämtlich Peroxyde vom gleichen Typus.

Die Konstitution der durch Entfernung des Carbinolchlors entstehenden Körper kann nicht $(Hl . C_6H_4)_3C$ sein; beim Entfernen des Carbinolchlors nimmt die eine Phenylgruppe eine abweichende Funktion an, was auf „chinoide“ Umwandlung deutet. Also auch hiernach erscheint das oben gegebene Jacobsonsche Bild als das der Konstitution am nächsten kommende.

Das bisher unbekannte Tetraphenylallen (II) haben D. Vorländer und C. Siebert[1]) aus diphenylessigsaurem Baryum dargestellt:

$$(C_6H_5)_2CH—CO—O—Ba—O—CO—C(C_6H_5)_2 = BaCO_3 + H_2O$$
$$+ \text{I. } [(C_6H_5)_2CH—CO—CH(C_6H_5)_2] \quad \text{II. } (C_6H_5)_2C{=}C{=}C(C_6H_5)_2.$$

Die Zwischenstufe, das Keton (I), wurde nicht gefaßt, und ließ sich auch nicht aus dem Kohlenwasserstoff durch Wasseraddition erhalten. Der letztere ist farblos, kristallisiert gut und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich braunvioletter Farbe. Das Endprodukt der Reduktion ist das symmetrische Tetraphenylpropan, das mit Schwefelsäure keine Färbung gibt.

Das Tetraphenylallen, das auch aus Benzalacetophenon erhalten wurde, läßt sich in einen isomeren Kohlenwasserstoff umlagern, der wohl einer ganz anderen Klasse angehört.

Sauerstoffverbindungen.

Einen „chemisch ganz reinen“ Methylalkohol, wie er weder käuflich noch durch Verseifung des Oxalsäuremethylesters zu erhalten war, stellten P. Klason und E. Norlin[2]) aus Kaliummethylsulfat mit Wasser und Schwefelsäure her. Die letzte Reinigung geschah durch fraktionierte Destillation über Calciumfeilspänen. Der so erhaltene Methylalkohol ist ganz geruchlos, ebenso der analog gereinigte Äthylalkohol. Beide werden durch konzentrierte Schwefelsäure im Wasserbade nicht gefärbt. Die Dichten bei 15°/15° sind 0,796472 bzw. 0,794130. — Da das metallische Calcium Nitrid enthält, können dem Alkohol Ammoniak bzw. dessen Derivate beigemischt sein. Dies wird nach einem Patent der Elektrochemischen Werke in Bitterfeld[3]) vermieden, wenn man den Alkoholdampf bei der Destillation durch gebrannten Alaun leitet.

Ein anderer Alkohol, der nun auch rein dargestellt wurde, ist das Nerol. Es stammt aus Petitgrainöl. Zur Trennung und Iso-

---

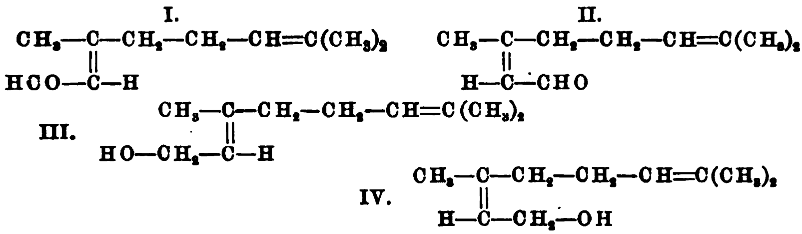
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1024; H. A. Klages und K. Klenk, ibid., S. 2552. — [2]) Arkiv för Kemi 2, Nr. 24. — [3]) D. R.-P. 175780.

lierung dient das Diphenylurethanderivat, das mittels Diphenylcarbaminsäurechlorid, $[Cl-CO-N(C_6H_5)_2]$, und Pyridin hergestellt wurde. Eine systematische Trennung vom Geranylkörper ergab nach H. von Soden und W. Treff[1]) folgendes Resultat:

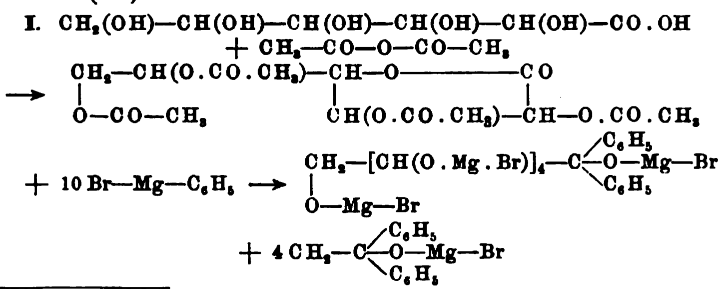
	Schmelzp.	Proz.		Schmelzp.	Proz.
Geranylderivat . . .	81—82°	24	Gemisch	60—75°	6¼
Nerylderivat	52—53°	63	Verlust u. Verunreinigungen:		6¾

Kalilauge spaltet dann das Urethan annähernd quantitativ in Nerol, Diphenylamin und Kohlensäure. Das reine Nerol ist optisch inaktiv und besitzt in geeigneter Verdünnung einen sehr feinen frischen Rosengeruch[2]). Dieser Eigenschaft und seinem Vorkommen im Rosenöl verdankt es seine technische Bedeutung.

Die Zahl der ätherischen Öle, die Nerol enthalten, ist eine bedeutende. Die Konstitutionsverhältnisse sind von O. Zeitschel[3]) mit großer Wahrscheinlichkeit so gedeutet worden, daß Nerol (IV) stereoisomer ist mit Geraniol (III), das sogenannte „Citral b" ist mit dem Neral (II), das „Citral a" mit Geranial (I) identisch:

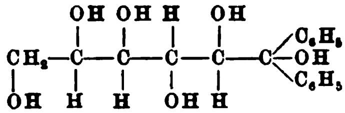


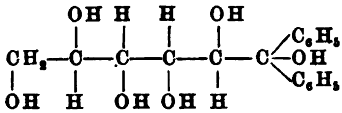
Phenylierte Polyalkohole sind nach Grignards Methode zugänglich geworden. Aus der d-Gluconsäure (I) haben nämlich C. Paal und F. Hörnstein[4]) Diphenylsorbit (II), aus der d-Galaktonsäure C. Paal und E. Weidenkaff[5]) Diphenyl-d-dulcit (III) erhalten:



---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 906. — [2]) Heine u. Co., D. R.-P. 150495, 155287. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1780. — [4]) Ibid., S. 1361, 2823. — [5]) Ibid., S. 2830.

II. 

III. 

Bei der ersten Reaktion ist die Rechtsdrehung beibehalten worden. Bei der Darstellung des Körpers III aber fand beim Übergang des stark linksdrehenden d-Galaktolactons über das schwach linksdrehende Acetolacton in den Diphenyl-d-galaktohexit eine Umkehrung des optischen Drehungsvermögens statt, so daß der sechswertige Alkohol stark rechts dreht.

Zur Rektifikation des offizinellen Äthers schlägt P. Guigues[1]) vor, je 1 Liter mit 50 g Colophonium zu destillieren. Das Harz hält den Alkohol fest und man erspart so das Auswaschen des Äthers mit Wasser.

In der Gruppe der aromatischen Aldehyde sind einige Darstellungsmethoden von Bedeutung geworden. Wir verdanken sie L. Gattermann[2]): I. die Kohlenoxydmethode, II. die Blausäuremethode, III. die Synthesen aus Organomagnesiumverbindungen mittels Ameisensäureester und Äthoxymethylenanilin. Die erstere Methode besteht darin, daß man aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Salzsäure behandelt:

$$CH_3—C_6H_4—H + ClH + CO = CH_3—C_6H_4—CHO + HCl.$$

Mit Hilfe dieser Methode gelingt es nicht, die Aldehydgruppe in Phenole und Phenoläther einzuführen; zu diesem Zwecke wird die zweite, die Blausäuremethode, angewendet, d. h. Blausäure und Salzsäure, ev. Chlorzink oder Aluminiumchlorid liefern das Chlorid der Imidoameisensäure, das mit Phenolen primär Aldimide gibt, aus denen dann verdünnte Säuren beim Erhitzen die Aldehyde erzeugen:

$$CH_3—O—C_6H_4—H + Cl—CH{=}NH = HCl + CH_3—O—C_6H_4—CH{=}NH$$
$$\longrightarrow CH_3—O—C_6H_4—CHO + NH_3.$$

Bei beiden Methoden werden also Kernwasserstoffatome durch die Aldehydgruppe substituiert. Methode III gestattet dann den Ersatz von Halogenen nach den folgenden Schematen:

$$C_{10}H_7—Mg—Br + HCO—O—C_2H_5 = C_{10}H_7—CHO + Br—Mg—OC_2H_5$$

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 24, 204. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 347.

$$CH_3—S—C_6H_4—Mg—Br + H—C(=N—C_6H_5)—OC_2H_5$$
$$= Br—Mg—O—C_2H_5 + CH_3—S—C_6H_4—CH=N—C_6H_5$$
$$CH_3—S—C_6H_4—CH=N—C_6H_5 + H_2O = CH_3—S—C_6H_4—CHO + C_6H_5—NH_2.$$

Nach der ersten Methode entstand stets nur ein Aldehyd, und zwar trat die COH-Gruppe in Parastellung zur Seitenkette.

Die sauere Natur der Aldehydgruppe ist nach H. Euler[1]) bei 0° durch die folgenden Dissoziationskonstanten des elektrolytischen Leitvermögens ausgedrückt:

Chloralhydrat . . .	4.10^{-12}	Formaldehyd . . .	$1,4.10^{-14}$
d-Fructose	$3,6.10^{-13}$	Acetaldehyd . . .	$0,7.10^{-14}$
d-Glucose	$1,8.10^{-13}$	Furfurol	$<1.10^{-16}$

Daß bei der Kondensation mit Kalk Formaldehyd nicht nur die als i-Fructose erkannte α-Akrose liefert, sondern auch noch andere Zuckerarten, hat schon E. Fischer festgestellt. H. und A. Euler[2]) gelang die Identifizierung eines weiteren Bestandteiles der „Formose", nämlich der i-Arabinoketose:

$$HO—CH_2—CH(OH)—CH(OH)—CO—CH_2—OH.$$

Wir schließen hier gleich das Neuere über die komplizierten Kohlehydrate: Stärke, Glykogen und Cellulose an. Zd. H. Skraup[3]) teilte mit, daß Stärke durch Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff in Acetylchlorglucose übergeführt wird, wenn man vier Monate wartet; nach zwei Monaten wurde Acetylchlormaltose, nach 14 Tagen aber ein Körper $C_{36}H_{42}O_{30}Cl(CO.CH_3)_{19}$ nachgewiesen, den alkoholisches Kali in Erythrodextrin, $C_{36}H_{62}O_{31}$, verwandelte, das Reduktionsvermögen besitzt und $[\alpha]_D = +160,8°$ zeigt. Auch Glykogen wurde in ähnlicher Weise „schonend" abgebaut und hat nach den Ergebnissen noch ein höheres Molekulargewicht als das dextrinartige Abbauprodukt, $(C_6H_{10}O_5)_{100} = 16350$. Aus Cellulose endlich wurde eine chlorarme Verbindung, $(C_6H_7O_2)_{34}(O.CO.CH_3)_{101}Cl$, dargestellt. Ist ihre Zusammensetzung richtig ermittelt, so würde für Cellulose als kleinstes Molekulargewicht 5508 sich ergeben. Diese Chlorverbindung entsteht nach 48 Stunden; nach 14 Tagen lieferte die Cellulose die Acetochlorobiose, $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$, Schmelzp. 195° $[\alpha]_D = +75,21°$. Aus der obigen komplizierten Chloracetose erzeugte Silberacetat ein gut kristallisierendes Isomeres des Cellobioseacetats mit $[\alpha]_D = -30,05°$, während letzteres $[\alpha]_D = +43,64°$ besitzt.

Ausführlich hat H. Ost[4]) die verschiedentlich patentierten Celluloseacetate beschrieben. Es handelt sich in allen Fällen um identische Triacetate, d. h. Ester, die auf je sechs Kohlenstoffatome drei Acetylgruppen aufgenommen haben. Sie leiten sich nicht von der Cellulose ab, sondern von durch Wasserauf-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 344. — [2]) Ibid., S. 45. — [3]) Monatshefte f. Chem. 26, 1415. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 993.

nahme entstandenen hochmolekularen Hydrocellulosen. Diese liefern die technisch wertvollen Acetate. Schreitet die Hydrolyse weiter fort, so erhält man spröde technisch wertlose Acetate und zuletzt das kristallinische Oktoacetat der Cellobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und das Pentaacetat der Glucose. Es scheint also eine vollkommene Analogie zwischen den Acetaten und Nitraten zu bestehen, denn auch bei der Nitrocellulose kommen im Höchstfalle drei Salpetersäurereste auf je sechs Kohlenstoffatome. Dem Nitrierprozeß geht offenbar die Bildung von Hydrocellulose vorauf.

In der Gruppe der Ketone ist manches Interessante bekannt geworden. Eine neue Bildungsweise fand H. Hähn[1]). Technisches Calciumcarbid, das in der Kälte mit trockenen fetten Monocarbonsäuren Acetylen liefert (I), gibt bei höherer Temperatur Ketone (III):

I. $CaC_2 + 2\,HO{-}CO{-}CH_3 = C_2H_2 + Ca(O.CO.CH_3)_2$.

II. $CaC_2 + 2\,HO{-}CO{-}CH_3 = CaCO_3 + H_2O + CH_3.CO.O.CO.CH_3$.

III. $(CaC_2) + CH_3.CO.O.CO.CH_3 = (CaC_2)_2 + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$.

Das frei werdende Wasser entwickelt natürlich gleichfalls Acetylen. Hähn deutet den Prozeß folgendermaßen: Zunächst spaltet das Carbid aus zwei Molekeln Säure Wasser ab unter Bildung von Säureanhydrid (II), das bei der gegebenen Temperatur durch neues Calciumcarbid katalytisch in Kohlensäure und das betreffende Keton (III) zerlegt wird. Jedenfalls findet die Ketonbildung bei viel niedrigerer Temperatur statt, als aus den fettsauren Calciumsalzen und Essigsäureanhydrid gibt mit Calciumcarbid Aceton.

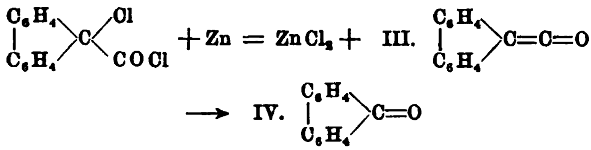
Im Vorjahre[2]) haben wir Staudingers Diphenylketen erwähnt. Derselbe Forscher hat neuerdings[3]) aus α-Bromisobutyrylbromid und Zink das außerordentlich leicht sich polymerisierende Dimethylketen (I) dargestellt, dessen Polymerisierbarkeit wir bereits oben[4]) erwähnten:

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}C{=}O.$ II. $\left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}C{=}O + 2\,O\right]$

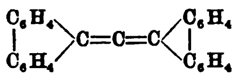
Es wird ebenso wie das im Vorjahre beschriebene Diphenylketen durch Sauerstoff momentan oxydiert, wobei vermutlich das Superoxyd (II) entsteht. Das Keten addiert Wasser zu Isobuttersäure, ebenso Alkohol zum Ester und addiert sich selbst an Chinon, Chinolin, Pyridin. Das Diphenylenketen (III) aus Diphenylenchloressigsäurechlorid:

---

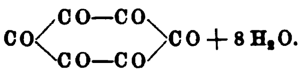
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1703. Arch. d. Pharm. 244, 234. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 210 (1905). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 968, 3062. — [4]) S. 155.



ist granatrot, Schmelzp. 90 bis 90,5°. Es muß natürlich auch vor Luft und Wasser geschützt werden. Destillierbar ist es nicht. Als sein Oxydationsprodukt erscheint das Fluorenon (IV). Daneben entsteht noch ein kompliziertes Produkt. Auch dieses Keten gibt Additionsprodukte mit tertiären Basen, so mit Chinolin (1 Mol Base + 2 Mol Keten). Letzteres geht schon im Chlorcalciumexsikkator durch Wasseranziehung in ein Gemisch von Diphenylenessigsäure und ihrem Chinolinsalz über. Wird das Salz mit der zuvor genannten Additionsverbindung erhitzt, so entsteht ein hellroter Kohlenwasserstoff, der als Bidiphenylenallen anzusehen ist:



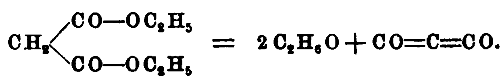
Neuartige Verhältnisse werden sicher auch zu erwarten sein, wenn man dem Studium der wasserstofffreien CO-Kombinationen näher tritt, die auf der Grenze zur anorganischen Chemie liegen. Das „polymere" Kohlenoxyd C_6O_6 hat Nietzki im Oxydationsprodukt des Diamidotetraoxybenzols, dem sog. Trichinoyl (I) vermutet:

I. 

II. $C_6O_6Ag_2 + 2\,Br = 2\,AgBr + C_6O_6$.

H. Henle[1]) hat die Verbindung aufs neue studiert und glaubt Lösungen der wasserfreien Substanz erhalten zu haben. Isoliert konnte aber die Verbindung nicht werden, auch nicht aus dem nach der Reaktion II erwarteten Produkt.

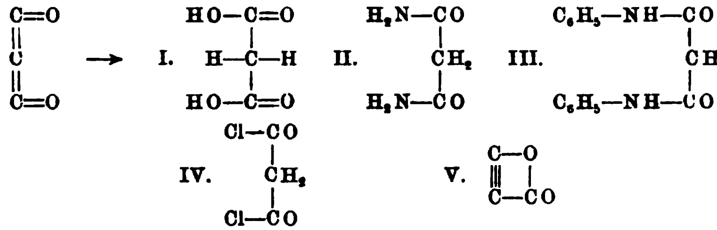
Erfolgreicher waren die Versuche von O. Diels und B. Wolf[2]), den Dämpfen des Malonsäureäthylesters Alkohol mittels Phosphorpentoxyd zu entziehen:



Sie nennen den Körper C_3O_2 Kohlensuboxyd[3]). Die Verbindung siedet bei + 7°, hat einen unerträglichen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig. In auffälliger Weise erinnert sie in Zusammensetzung und Eigenschaften an die Metall-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 330. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 692. — [3]) Vgl. M. Berthelot, Compt. rend. 142, 538.

carbonylverbindungen wie das bekannte Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$. Auch dieses ist eine leicht flüchtige Flüssigkeit und spaltet in der Hitze Kohlenoxyd ab. In der Additionsfähigkeit erinnert das neue Kohlenstoffsuboxyd an das oben beschriebene Keten Staudingers. Wasser liefert Malonsäure (I), Ammoniak ihr Amid (II), Anilin das Anilid (III):

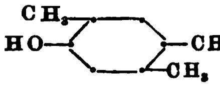
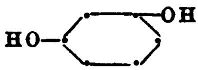
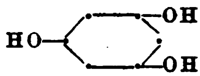


Salzsäure erzeugt Malonylchlorid (IV), das in heftiger Reaktion durch Wasser in Malonsäure verwandelt wird. Die Selbstzersetzung des Oxyds ist nicht aufgeklärt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird die flüssige Verbindung etwa im Verlauf eines Tages in feste, amorphe, schwarzrote Substanzen verwandelt. Die so gewonnenen Präparate lösen sich in kaltem Wasser mit einer außerordentlich intensiven eosinroten Farbe. Findet die Zersetzung bei etwa 37° statt, so löst sich das Produkt in Wasser nur zum Teil und zwar mit dunkelbrauner Farbe. Bei 100° erfolgt die Umwandlung in wenig Augenblicken. Der Vollständigkeit wegen sei angeführt, daß A. Michael[1]) den Körper als Lacton der β-Hydroxypropinsäure (V) auffaßt. Das wäre der erste Fall einer dreifachen Bindung im Ring!

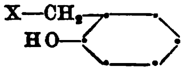
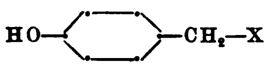
Wir können die Gruppe der Ketone nicht verlassen, ohne noch etwas ausführlicher einer merkwürdigen Körperklasse zu gedenken, die offenbar Grenzgebilde darstellen. Sie sind unter dem Namen „Pseudophenole" behandelt worden und jahrelang haben sich sowohl K. Auwers, als auch Th. Zincke und ihre Schüler eingehend mit diesen Substanzen beschäftigt. Ein gewisser Abschluß ist nun erreicht, was zur Folge hatte, daß A. Werner ein orientierendes Referat in der Chemischen Zeitschrift[2]) brachte und K. Auwers speziell die Konstitutionsfrage[3]) besprach. Nachdem „tautomere" Reaktionen schon von J. Herzig und S. Zeisel[4]) am Phloroglucin (III) und Th. Zincke[5]) außerdem am Resorcin (II) aufgefunden waren, beobachtete 1895 K. Auwers einen solchen Fall am einwertigen Pseudocuminol (I).

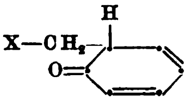
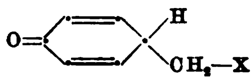
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1915. — [2]) 5, 1, 26, 51. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3160. — [4]) Ibid. 21, 3493. — [5]) Ibid. 23, 3717.

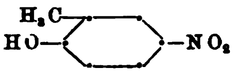
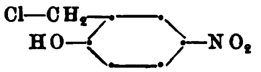
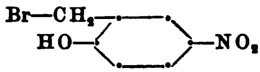
I.  II.  III. 

Seitdem sind solche Derivate von „Pseudophenolen“ in großer Zahl beobachtet worden und die Frage drehte sich hauptsächlich darum, ob diese Körper, trotzdem sie in Alkali unlöslich sind und eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit zeigen, den Bau normaler Phenole (IV) besitzen oder desmotrope Ketone (V) sind:

IV.  und 

V.  und 

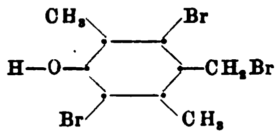
Zincke benutzt beide Formulierungen nebeneinander und gibt der zweiten den Vorzug, Auwers sprach sich zugunsten der ersten Auffassung aus. Da mit rein chemischen Mitteln eine endgültige Entscheidung zwischen den desmotropen Systemen nicht erbracht werden konnte, verglich Auwers die Körper mit echten Phenolen mittels der kryoskopischen Methode. Dabei traten irgend welche generelle Unterschiede nicht zutage. Namentlich liegen die kryoskopischen Kurven der gruppenweise zusammengehörenden Körper dicht beisammen, bei den drei Nitroverbindungen sogar so dicht, daß sie fast zusammenfallen:

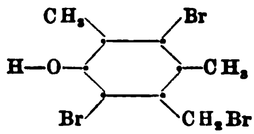
  

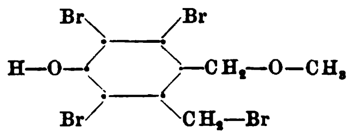
Bei der Diskussion der Reaktionen findet Auwers auch keinen grundsätzlichen Unterschied zwischen „Pseudo- (nun von ihm „Krypto“phenolen[1]) genannten) Körpern und den echten Phenolen, sondern nur Gradunterschiede, insbesondere kann die „Unlöslichkeit“ in Alkalien nicht entscheidend sein, da die Körper eben gegen Alkali unbeständig sind. Die typische Reaktionsfähigkeit der Kryptokörper tritt auch auf bei alkalilöslichen Repräsentanten. Wichtiger ist der Umstand, daß der Kryptocharakter abhängt vom Vorhandensein eines „negativen“ X im CH_2. Aber nicht alle negativen Reste wirken so, z. B. Hydroxyl, Cyan und Carboxyl nicht. Im ganzen haben diese verdienstvollen systematischen Untersuchungen wieder einmal gezeigt, daß wir es bei den organischen Verbindungen mit Mannigfaltigkeitserscheinungen zu tun haben, was Auwers in folgenden Sätzen charakterisiert: „die Homologen

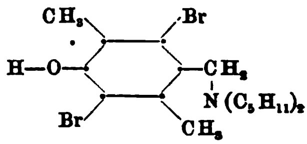
[1]) Siehe oben S. 128.

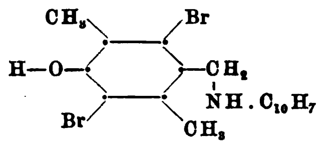
des Phenols werden durch Eintritt verschiedenartiger Substituenten in Kern und Seitenketten in Verbindungen verwandelt, deren chemisches Verhalten alle denkbaren Abstufungen aufweist und zwischen den äußersten Gliedern der ganzen Reihe lassen sich kaum noch Ähnlichkeiten erkennen…" „Ist es der Zweck einer Konstitutionsformel, nicht nur die Bindungsverhältnisse der Atome im Molekül anzugeben, sondern auch das chemische Verhalten der Substanz erkennen zu lassen, so muß man gestehen, daß unsere heutigen Formeln, deren Unzulänglichkeit sich auch auf anderen Gebieten geltend macht, hier völlig versagen." Beispielsweise deuten die folgenden Formelbilder in keiner Weise an, daß I und II in Alkali unlöslich, III bis VI löslich sind, daß I und IV äußerst reaktionsfähig und leicht zersetzlich sind, während II von Laugen zwar rasch zerstört wird, aber sonst das Bromatom nur träge gegen andere Reste austauscht; daß endlich III, V und VI sehr beständige Körper sind, die sich in nichts von den gewöhnlichen Phenolen unterscheiden:

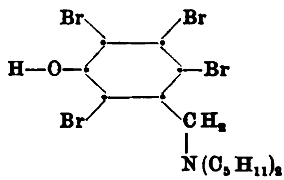
I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

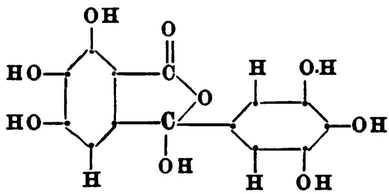
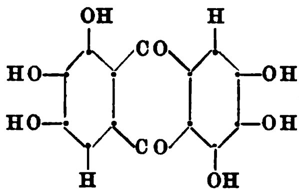
VI. 

Die sterischen Verhältnisse „erklären" diese Erscheinungen nicht. Der Einfluß räumlicher Verhältnisse äußert sich hier in ähnlicher Weise wie bei anderen Benzolabkömmlingen. Bemerkenswert ist in anderer Hinsicht, daß das im allgemeinen für ziemlich indifferent geltende Methyl sich durchweg als wirksamer erwies, als die sogenannten negativen Radikale, deren sonstiger reaktionsfördernder Einfluß bekannt ist. Ferner zeigte es sich, daß die intramolekularen Beziehungen zwischen dem Wasserstoff des Hydroxyls und dem Substituenten X der Seitenkette oder ihr Vereinigungsbestreben anscheinend ebenso groß sind, wenn X ein Säureradikal ist, wie wenn es den Rest einer Base darstellt; somit spielt

hier der elektrochemische Gegensatz der sonst vielfach zur „Erklärung“ intramolekularer Vorgänge herangezogen wird, keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Aus der Gruppe der Säuren sei der Reinigung der Essigsäure gedacht, für die L. Marckwald[1]) sich folgendes Verfahren patentieren ließ. Die Destillation wird ausgeführt unter Zugabe von mit wässeriger Essigsäure nicht mischbaren Flüssigkeiten vom Siedeintervall 130 bis 170°. Am geeignetsten ist Xylol, aber auch Petroleumdestillate und Chlorbenzol und ähnliche kann man anwenden. Das kondensierte Destillat wird geschieden. Rektifiziert man dann die Xylol und wässerige Essigsäure enthaltende Schicht im Kolonnenapparat, so destilliert zunächst Wasser und Xylol, dann Xylol, Essigsäure und Wasser (Zwischenlauf) und dann Essigsäure und Xylol in ungefährem Verhältnis 2:1 und zuletzt reines Xylol. Durch rationelles Abdestillieren wird im Rückstand 98 bis 99 prozentige Essigsäure gewonnen.

Über die Konstitution der „Gerbsäuren“ hat sich J. Dekker[2]) ausgesprochen. Als beste Tanninformel schlägt er die folgende vor, nach der also ein Derivat des Phtalsäureanhydrids vorliegen würde:

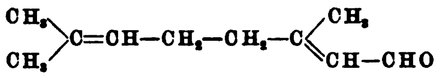
I. 
II. 

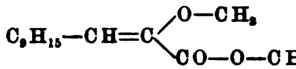
Die optische Aktivität würde auf das fettgedruckte Kohlenstoffatom zurückzuführen sein. Die Spaltung in zwei Molekeln $(HO)_3C_6H_2 . COOH$ würde durch Abtrennung desselben vom linken Kern verständlich werden; ob sich aber die (tatsächlich allerdings nur sehr langsame) Hydrolyse des Tannins zu Gallussäure damit vereinen läßt, erscheint uns zweifelhaft. Leichter läßt diese Formel die Bildung von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation, sowie die von Rufigallussäure = Hexaoxyanthrachinon (II) ersehen.

Neue Veilchenriechstoffe, die sich A. Maschmeyer jr.[3]) patentieren ließ, sind esterartige Körper. Ausgangsmaterial ist das Citral (I), das mit Halogenessigsäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten kondensiert wird. Nach der Destillation findet Behandlung mit Säuren statt:

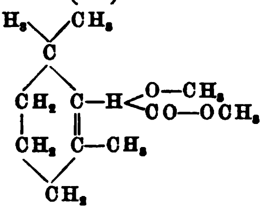
---

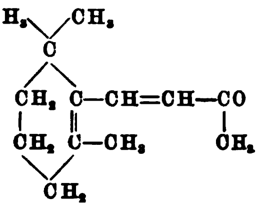
[1]) D. R.-P. 172931. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2497. — [3]) D. R.-P. 178298.

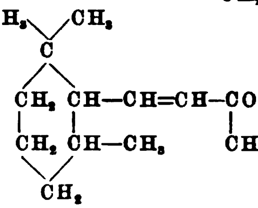
I. 

II. 

Der aus Monochloressigsäuremethylester erhaltene Citrylidenmethoxyakrylsäuremethylester (II) gibt mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder wässeriger Oxalsäure den Ringkörper Cyclocitrylidenmethoxyakrylsäuremethylester (III):

III. 

IV. 

V. 

der den analogen Ring wie die bekannten Veilchenriechstoffe Iron (IV) und Ionon (V) besitzt.

Stickstoffverbindungen.

Zur Ergänzung unseres vorjährigen Berichtes über die Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der Luft weisen wir auf die interessante Debatte hin, die sich gelegentlich des Jubiläums des Vereins Deutscher Ingenieure[1]) an einen Vortrag von Muthmann angeschlossen hat. Inzwischen ist auf die Verwertung des Calcium- und Magnesiumnitrids von O. Schmidt[2]) ein Patent genommen worden. Beide Körper sind ja in der letzten Zeit billig zugänglich geworden. Speziell der Stickstoff des Magnesiumnitrids läßt sich mit großer Leichtigkeit und guter Ausbeute in Cyanalkali verwandeln, wenn man das Nitrid mit Alkalicarbonat und Kohle erhitzt:

$$Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO.$$

---

[1]) Bericht über die Feier usw., S. 118—127. Berlin 1906. — [2]) D. R.-P. 176 080.

Man braucht nicht einmal das Nitrid zu isolieren, sondern kann entsprechend der Gleichung

$$3\,Mg + 2\,N + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO$$

Luftstickstoff bei erhöhter Temperatur auf das der Gleichung entsprechende Gemisch einwirken lassen. Statt Magnesium läßt sich auch Calcium verwenden.

Tertiäre Hydrazine haben H. Wieland und H. Gambarjan[1]) dargestellt. Das Tetraphenylderivat entsteht in glatter Reaktion aus Diphenylamin und Bleidioxyd bzw. Permanganat:

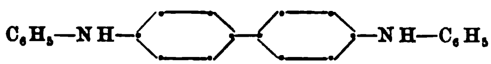
$$(C_6H_5)_2NH + O + HN(C_6H_5)_2 = H_2O + (C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2$$

Von den Eigenschaften sind insbesondere die Färbungen, die durch Säuren hervorgerufen werden, bemerkenswert. Schon Chattaway und Ingle[2]), die obige Verbindung aus Diphenylaminnatrium und Jod dargestellt hatten, machten auf die Farbenerscheinungen aufmerksam.

Es stellte sich nun heraus, daß die Färbung stets auf eine Spaltung der Molekel an der Stickstoffbindung zurückzuführen ist, indem die eine Hälfte Diphenylamin (II), die andere amorphe Produkte liefert. Unter diesen müssen die Verwandlungsprodukte des hypothetischen Diphenylhydroxylamins (II) sein:

$$\text{I. } (C_6H_5)_2NH \quad \text{II. } HO{-}N(C_6H_5)_2 \quad \text{III. } Cl{-}N(C_6H_5)_2 \quad \text{IV. } H{-}N\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4{-}Cl}{C_6H_5}$$

Wasserfreier Chlorwasserstoff spaltet in salzsaures Diphenylamin und p-Chlordiphenylamin (?) IV. Als Träger der anfangs auftretenden Farbe hätte dann das Chlorid III zu gelten. Wie man sieht, zeigt das „erschöpfend" phenylierte Hydrazin große Ähnlichkeit in bezug auf seine Labilität mit dem „erschöpfend" phenylierten Äthan, falls man im Gombergschen Triphenyl das Hexaphenyläthan sehen will. Zinkstaub und Eisessig reduzieren das Tetraphenylhydrazin zu Diphenylamin. Konzentrierte Schwefelsäure gibt neben der oben erwähnten farbigen Spaltung auch noch Veranlassung zur Benzidin(V)-Umlagerung:

V. 

$$\text{VI. } (C_6H_5)_2N{-}O{-}O{-}N(C_6H_5)_2$$

Autoxydationsvorgänge, wie sie „Triphenylmethyl" zeigt, sind hier nicht beobachtet worden, was aber nicht wundern darf,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1499, 3036. — [2]) Journ. Chem. Soc. 67, 1090.

da die hypothetische Verbindung VI kaum leicht entstehen dürfte. Das dem Diphenylamin analoge Carbazol lieferte kein Hydrazinderivat, verhielt sich also auch bei diesem Verkettungsversuch abweichend, wie in den von C. A. Bischoff[1]) beschriebenen Fällen.

Unter der Bezeichnung „quaternäre“ Hydrazine wurden von H. Franzen und F. Zimmermann[2]) Analoge des obigen Typus beschrieben. Sie entstanden aus Tetrazonen, die längere Zeit in einem indifferenten Lösungsmittel auf eine ihren Schmelzpunkt übersteigende Temperatur erhitzt worden waren:

$$\text{I.}\quad (R)_2N{-}N{=}N{-}N(R)_2 = N_2 + (R)_2N{-}N(R)_2$$

Der folgende Prozeß:

$$\text{II.}\quad (CH_3)(C_6H_5)N{-}N{=}N{-}N(CH_3)(C_6H_5) = 2\,NH_3 + 2\,C_6H_5{-}N{=}C$$

zeigt, daß es auf die Natur der R-Reste ankommt. Methyl liefert also Isonitril. Das nach I erhaltene Dibenzyldiphenylhydrazin verhielt sich gegen Säuren ganz anders als das obige Tetraphenylprodukt. Die Spaltung ergab Benzaldehyd, Anilin und Benzylanilin:

$$(C_6H_5)(C_6H_5{-}CH_2)N{-}N(C_6H_5)(CH_2{-}C_6H_5) + H_2O$$
$$= C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_5 + C_6H_5{-}CHO + C_6H_5{-}NH_2.$$

Über die Darstellung und das Verhalten des Dimethyltriazens berichtete O. Dimroth[3]):

$$CH_3{-}Mg{-}J + \overset{N}{\underset{N}{\|}}{>}N{-}CH_3 = CH_3{-}N{=}N{-}\underset{\underset{Mg-J}{|}}{N}{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}N{=}N{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}{-}CH_3$$

Zur Realisierung der Reaktion wird das aus Methylsulfat und einer alkalischen Lösung von Stickstoffnatrium[4]) entwickelte gasförmige Methylazid in eine Lösung von Methylmagnesiumjodid eingeleitet. Zur Isolierung des mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Dimethyltriazens dient seine Cuproverbindung:

$$CH_3{-}N{=}N{-}\underset{\underset{Cu}{|}}{N}{-}CH_3 + (C_6H_5)_2N_3H = (CH_3)_2N_3H + (C_6H_5)_2N_3Cu$$

die dann im Sinne dieser Gleichung durch Diazobenzolimid zersetzt wird. Dimethyltriazen ist farblos, erstarrt im Kohlensäure-Äthergemisch zu Kristallen, die bei —12° schmelzen. Unter

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2848; 34, 2142. — [2]) Ibid. 39, 2566. — [3]) Ibid., S. 3905. — [4]) Dieses Jahrb. XV, S. 220 (1905).

vermindertem Druck destilliert es unzersetzt. Ein in der Kapillare aufgesaugtes Tröpfchen explodiert in der Flamme mit scharfem Knall. Die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtige Verbindung siedet unter Zersetzung bei 92°. Sie besitzt einen eigenartigen alkaloidähnlichen Geruch. Einathmen der Dämpfe erzeugt Kopfschmerz und ein langandauerndes Gefühl der Übelkeit. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch. Schwefelsäure erzeugt Methylschwefelsäure, Salzsäure spaltet im Sinne der Gleichung:

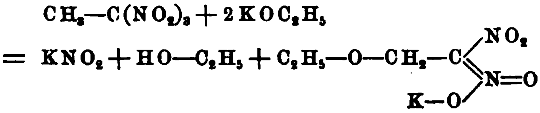
$$CH_3{-}N{=}N{-}NH{-}CH_3 + 2\,HCl = CH_3Cl + N_2 + CH_3{-}NH_2,\ HCl.$$

Wir schließen an diese drei Stickstoffatome enthaltende Substanz gleich die Salze des Diazoniums mit der Überchlorsäure an, die K. A. Hofmann und H. Arnoldi[1]) erhielten. Durch Diazotierung von Anilin- bzw. o-Toluidin-Chlorhydrat in Gegenwart von käuflicher Überchlorsäure wurden das Phenyl- und o-Tolylderivat $R{-}N_2O{-}ClO_3$ als kristallinisch und schwer löslich erhalten. Leichter löslich ist die p-Tolylverbindung, die auch hinsichtlich der Explosivität hinter den beiden ersten etwas zurückbleibt. Natürlich hat man es hier mit Substanzen zu tun, die noch gefährlicher sind, als Diazoniumnitrat, insbesondere wird dieses übertroffen in der Wirkung auf feste Unterlagen. Einige Zentigramme Perchlorat zur Explosion gebracht, schlagen tiefe Löcher in hartes Holz ohne auf 2 dm Entfernung dünne Glasgefäße u. dgl. zu beschädigen.

In der Gruppe der Nitrokörper dürften die folgenden interessieren.

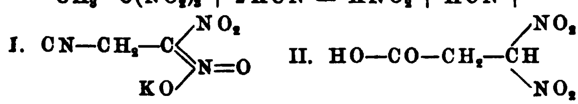
Aliphatische Polynitroverbindungen haben J. Meisenheimer und M. Schwarz[2]) dargestellt. Sie verwandelten das aus Trinitroäthan entstehende Kaliumsalz des aci-Dinitrodiäthyläthers:

$$CH_3{-}C(NO_2)_3 + 2\,KOC_2H_5$$



durch Ansäuern in den freien Dinitrodiäthyläther, der als farbloses Öl bei 100° ($b = 11$ mm) siedet. Ferner setzten sie das Trinitroäthan mit Cyankalium um zum Kaliumsalz des Dinitropropionsäurenitrils:

$$CH_3{-}C(NO_2)_3 + 2\,KCN = KNO_2 + HCN +$$



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3146. — 2) Ibid., S. 187.

Säuren lieferten aus dem Salz (I) das leicht zersetzliche Nitril selbst, das in Nadeln kristallisiert und in der Kälte durch konzentrierte Salzsäure in Dinitropropionsäure (II), eine gleichfalls nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, übergeführt wird. Der aus dem Nitril mittels methylalkoholischer Salzsäure gewonnene Dinitropropionsäuremethylester gibt ein gut kristallisierendes Kaliumsalz, ist also jedenfalls zur „Pseudomerie" befähigt. Das Dinitropropionsäurenitril wird durch Wasserstoffperoxyd gespalten in Cyanessigsäure:

$$CN—CH_2—CH(NO_2)_2 \longrightarrow CN—CH_2—CO—OH.$$

Silbernitroform mittels Jod in Hexanitroäthan (I) zu verwandeln gelang nicht:

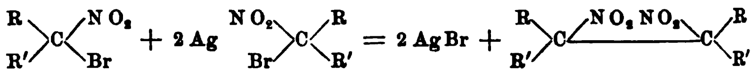
$$2Ag—C(NO_2)_3 + J_2 \longrightarrow [I.\ (NO_2)_3C—C(NO_2)_3 + 2AgJ] \longrightarrow II.\ 2J—C(NO_2)_3$$

Es wurde das Metall durch Jod (II) substituiert[1]. Das Jodtrinitromethan reagiert fast momentan mit Silbernitrit zum Tetranitromethan:

$$(NO_2)_3CJ + AgNO_2 = AgJ + C(NO_2)_4,$$

ist aber gegen Silbernitroform absolut indifferent.

Symmetrische tertiäre α-Dinitroparaffine erhielt J. Bewad[2]) aus Bromnitroparaffinen und molekularem Silber:



Das Dinitrohexan ($R = R' = CH_3$) stellt farblose Kristalle dar, Schmelzp. 208 bis 211°. Es wurde zum normalen Diamin reduziert. Analog war die Erscheinung bei $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$.

Unter den sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen, in denen die genannten Elemente durch Kohlenstoff getrennt sind, erregten wegen ihrer physiologischen Wirkung in neuerer Zeit die Aminoalkohole (Alkamine) die Aufmerksamkeit. Auf ihre Darstellung wurden im letzten Jahre folgende Patente genommen:

J. D. Riedel[3]) stellte solche her, die eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten. Die Körper geben durch einfache Acidylierung z. B. Benzoylierung analgesierende (örtlich anästhesierende) Mittel, die ebenso stark, jedoch weniger giftig wirken als Cocaïn. In der Form ihrer Chlorhydrate sind sie leicht löslich und leicht sterilisierbar. Die Darstellung erhellt aus dem Beispiel des Methylaminomethylisoamylcarbinols (IV). Nach Grignards Methode wird eine wasserfreie ätherische Lösung von Isoamyl-

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2478. — [2]) Ibid., S. 1231. — [3]) D. R.-P. 169 746.

magnesiumbromid (I) hergestellt, diese nach Tiffeneau mit Chloraceton (II) umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt:

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2{>}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}Mg{-}Br \qquad \text{II.}\quad OC{<}^{CH_3}_{CH_2{-}Cl}$$

$$\text{III.}\quad (CH_3)_2{>}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH)(CH_2{-}Cl)$$

$$\text{IV.}\quad (CH_3)_2{>}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH)(CH_2{-}NH{-}CH_3)$$

Das so gewonnene Chlorhydrin (III) wird dann mit Methylamin erhitzt. Auch aus substituierten Aminoacetonen oder Estern von Aminosäuren[1]) lassen sich die Körper im Sinne folgender Gleichung mittels magnesiumorganischer Verbindungen gewinnen:

$$CH_3{-}Mg{-}J + OC{<}^{CH_3}_{CH_2{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}} + H_2O$$

$$= CH_3{-}C(CH_3)(OH)(CH_2{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}) + HO{-}Mg{-}J$$

Die Darstellung der acidylierten Derivate geschieht nach den üblichen Methoden[2]) entweder durch Behandlung mit Säurechlorid, eventuell in Gegenwart von Pyridin, oder durch Einwirkung von Säureanhydrid. Auch die β-substituierten Dihalogenketone können nach den Patenten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) mittels der Grignardschen Reaktion in substituierte Dihalogenhydrine der Formel $R{-}C(OH)(CH_2Cl)_2$ verwandelt werden, die dann durch Ammoniak, Amine, Imin- und Nitrilbasen zu neuen Alkoholbasen der Formel $R{-}C(OH)(CH_2{-}NXX')_2$ umgesetzt werden. Letztere sollen wegen ihrer Harnsäure lösenden Eigenschaften medizinisch verwendet werden. Werden diese Basen acidyliert, so liefern sie wie die Riedelschen Körper Ersatzmittel für Cocaïn. Die anästhesierende Kraft der Benzoylester soll stärker sein als die des eben genannten Alkaloids. Auch Glycerinderivate wurden durch die entsprechende Kombination der Ingredienzien gewonnen, wie z. B. das folgende Chlorhydrat (I):

$$\text{I.}\quad {}^{CH_3{-}CH_2}_{C_6H_5{-}CO{-}O}{>}C{<}^{CH_2{-}N(CH_3)_2,\ HCl}_{CH_2{-}N(CH_3)_2}$$

---

[1]) D. R.-P. 169819. — [2]) D. R.-P. 169787. — [3]) D. R.-P. 168941, 173610, 173631.

II. $$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}O \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{l} CH_2{-}N(CH_3)_2HCl \\ CH_2{-}N(CH_3)_2 \end{array}$$

Bei Verwendung von Zimtsäure wurden deren Ester erhalten. Das salzsaure Salz der Verbindung II: β-Äthyltetramethyldiaminoglycerinzimtsäureester ruft Anästhesie hervor, die doppelt so lange anhält als die durch das gleiche Quantum Cocaïn hervorgerufene.

Benzoylalkaminäthanole mit anästhesierenden Eigenschaften wurden ferner der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering[1]) patentiert. Als Vorzug wird gerühmt, daß z. B. das aus Diäthylaminoäthanol durch Benzoësäureanhydrid darstellbare Präparat (III) als salzsaures Salz wesentlich leichter löslich ist als die bekannten Lokalanästhetika Holocaïn, Eucaïn, Acoin, Anästhesin, Orthoform u. a., und daß es speziell gegenüber dem Stovaïn (IV) sich durch Ungiftigkeit auszeichnet:

III. $$C_6H_5{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}N\!<\!\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5, HCl \end{array}$$

IV. $$C_6H_5{-}CO{-}O{-}C\!\!\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}N(CH_3)_2 \\ {-}C_2H_5 \\ \diagdown CH_2{-}N(CH_3)_2, HCl \end{array}$$

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) fanden, daß nicht nur die Alkaminester der p-Aminobenzoësäure, sondern auch die isomeren o- und m-Derivate hervorragendes Anästhesierungsvermögen besitzen und ferner die wichtige Eigenschaft aufweisen, mit Säuren Salze zu bilden, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen, denen deshalb die sonst störende Reizwirkung fehlt. Zur Darstellung der Körper wurde o- und m-Nitrobenzoylchlorid mit den Alkaminen umgesetzt und dann reduziert:

$$NO_2{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 \longrightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$$

oder die Alkamine wurden mit den Estern der Aminosäuren in Reaktion gebracht, oder endlich die Ester der Aminosäuren mit halogenierten Alkylen wurden mit den Basen in bekannter Weise verarbeitet. Auch die Azoester wurden zu den Aminokörpern reduziert, ferner die in der Säure sitzende Gruppe NH_2 ihrerseits alkyliert und endlich, wie aus den o- und m-Aminobenzoësäurealkylestern, so auch aus denen der p-Amidobenzoësäure durch Kochen mit den Alkaminen die gewünschten Alkaminester erzeugt.

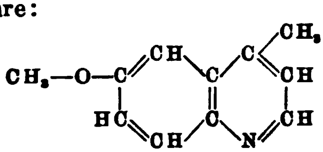
---

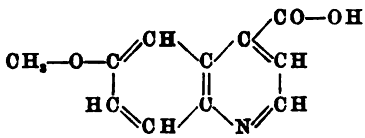
[1]) D. R.-P. 175080. — [2]) D. R.-P. 170587, 172301, 172447, 172568.

Aus dem Gebiete der Alkaloidchemie können wir in diesem Jahre etwas ausführlicher die der Chinafamilie besprechen, nachdem der im Vorjahre wiedergegebene Stand der Forschung über Morpheïn und Thebaïn sich kaum verändert hat, obwohl auch über diese und andere Alkaloide vielseitig weiter gearbeitet wurde. Wir haben schon in der Einleitung die Verdienste W. Königs um die Erforschung der Chinaalkaloide hervorgehoben. Seine letzte größere Publikation über dies Thema[1]) mutet uns gewissermaßen als sein Testament an. Wir geben zunächst die beiden von Königs zusammengestellten Tabellen:

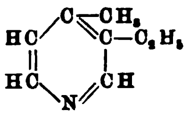
A. Derivate des Chinolins, Pyridins und Piperidins, die zu den Chinabasen in naher Beziehung stehen.

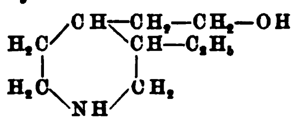
Lepidin = γ-Methylchinolin; Cinchoninsäure = γ-Chinolincarbonsäure; Cinchomeronsäure = β,γ-Pyridindicarbonsäure; Nikotinsäure = β-Pyridincarbonsäure; I. p-Methoxylepidin; II. Chininsäure:

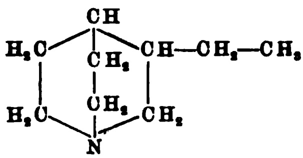
I. 

II. 

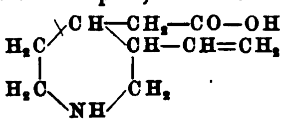
III. β-Äthyl-γ-methylpyridin (sogenanntes β-Collidin); IV. Monomethylolhexahydro-β-collidin; V. β-Äthylchinuclidin:

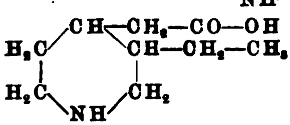
III. 

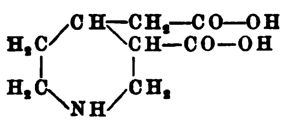
IV. 

V. 

VI. Merochinen; VII. Cincholoipon; VIII. Cincholoiponsäure:

VI. 

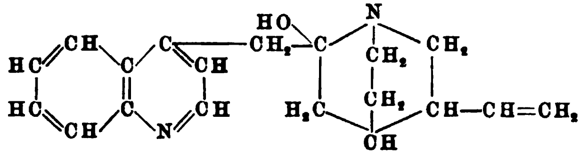
VII. 



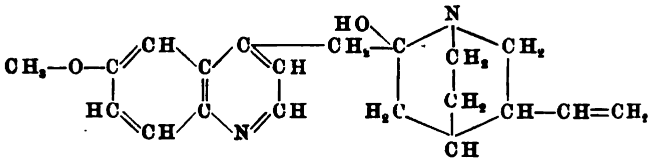
[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 143.

B. **Struktur der wichtigsten Chinabasen und ihrer nächsten Derivate.**

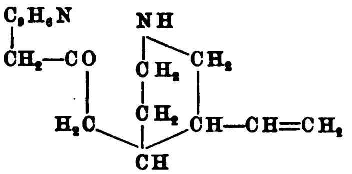
Cinchonin und Cinchonidin, $C_{19}H_{22}ON_2$ (I):

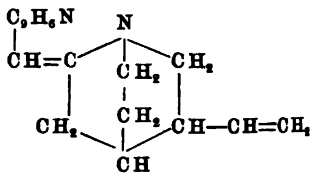
I. 

Chinin und Conchinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (II):

II. 

Cinchotoxin, $C_{19}H_{22}ON_2$ (III); Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$ (IV):

III. 

IV. 

Abbaureaktionen.

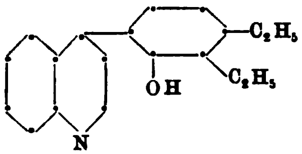
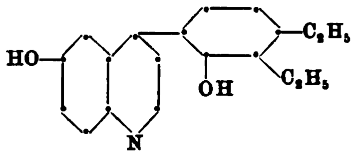
a) Cinchonin — H_2O = Cinchen; Cinchen + 2 H_2O = Lepidin + Merochinen.

b) Produkte der Kalischmelze: Chinolin, Lepidin, p-Methoxychinolin, β-Äthylpyridin und β-Äthyl-γ-methylpyridin.

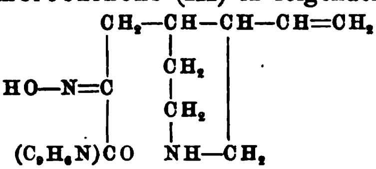
c) Oxydation: Cinchonin-, Chininsäure, α, β, γ-Pyridintricarbonsäure, Cinchomeronsäure.

Nach einem historischen Rückblick auf die Literatur beschrieb Königs die oben gegebenen Reaktionen und begründete dann im einzelnen stückweise die Konstitution. Es wurde erkannt, daß die Chinaalkaloide bitertiäre Basen sind, das Vorhandensein von Hydroxyl bzw. Methoxyl wurde konstatiert, die Vinylgruppe wurde durch Halogenwasserstoffadditionsprodukte und durch Dibromide („Tenine", z. B. Chitenin) charakterisiert. Die ausführliche Diskussion der Abbaureaktionen kann hier nicht wiedergegeben werden, zeigen ja ohnedies die Tabellen klar die genetischen Beziehungen und zugleich, welche wichtige Rolle speziell dem Merochinen zukommt. Außer der Spaltung in Merochinen und das Lepidinderivat zeigen Cinchen und Chinen noch eine

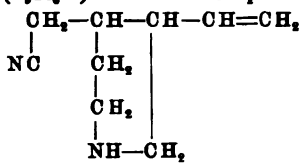
andere Hydrolyse, als deren Produkte die γ-Phenylchinolinabkömmlinge Apocinchen (V) und Apochinen (VI) anzusehen sind:

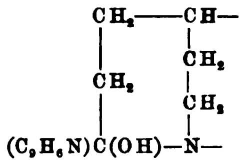
V.  VI. 

Neben der offenen Frage nach der Konstitution der aus den Chinabasen dargestellten Isomeren, die insbesondere von Zd. H. Skraup und seinen Schülern bearbeitet wird, erscheinen uns die von Königs zuletzt gegebenen Aussichten für die Synthese der Alkaloide von Interesse: „Die bedeutende Labilität des Chininmoleküls sowie die große Zahl von möglichen Stereoisomeren läßt die Schwierigkeit ahnen, welche einer künstlichen Darstellung dieses wichtigen Alkaloids entgegenstehen. Soviel sich heute übersehen läßt, würde man wahrscheinlich vom p-Methoxylepidin (A., I) einerseits und vom β-Äthyl-γ-methylpyridin (A., III) andererseits ausgehen, um zu einer Synthese des Chinins zu gelangen.“ Weitere offene Fragen sind die nach den speziellen Atomgruppierungen, von denen die wertvolle spezifische Wirkung des Chinins herrührt und die Aufklärung der sogenannten „Toxine“. Letztere Umwandlungsprodukte der Chinabasen lassen sich nach W. v. Miller und G. Rhode[1]) in Mononitrosoverbindungen verwandeln mit dem Komplex —C=N(OH)—CO—. P. Rabe[2]) begründete neuerdings die Überführung des Isonitrosomethylcinchotoxins (I) in Cinchoninsäure (II) und das Nitril des Methylmerochinens (III) in folgender Weise:

I. 

II. $(C_9H_6H)COOH$

III. 

IV. 

Hieraus würden dann für das Cinchotoxin und für die Muttersubstanz Cinchonin Konstitutionen folgen, die Rabe selbst

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3214. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 180.

nicht für bewiesen hält. Gegenüber der Königsschen (s. oben B., I) zeigt sich der Unterschied darin, daß bei Königs das Methylen CH_2 die zwei Ringsysteme konjugiert, bei Rabe aber die eine Hälfte des einen Ringsystems zum siebengliederigen (IV) sich erweitert. Wir beschließen das Kapitel der Stickstoffverbindungen mit der Chemie des Chlorophylls, die uns zu den

„anderweitigen" Verbindungen

hinüberleitet.

Es ist im letzten Jahre R. Willstätter[1]) gelungen, nachzuweisen, daß in der Chlorophyllchemie das Magnesium eine wichtige Rolle spielt und zwar als Bestandteil in Form einer „komplexen" Bindung. Die neue Methode zur Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten gründet sich auf die eigentümliche basische Natur vieler Chlorophyllderivate. Chlorophyll selbst ist weder Base noch Säure, und das erste durch gelinde Einwirkung von Säure entstehende Umwandlungsprodukt (Phylloxanthin) ist nur unter weiterer Veränderung in ganz konzentrierter Säure löslich und enthält keine saure Gruppe; ausgeprägte basische und saure Eigenschaften treten dagegen bei den mit konzentrierter Säure erhaltenen Abbauprodukten (Phyllocyanin) zutage. Ähnlichen Charakter haben auch die neu dargestellten zwei Reihen von Verbindungen: Phytochlorine und Phytorhodine, deren verschiedene Glieder mit a und b unterschieden werden, da die Bedeutung der einzelnen und der Zusammenhang noch nicht soweit geklärt ist, daß eine rationelle Namengebung möglich wäre. Phytochlorine entstehen aus chlorophyllhaltigem Extrakt durch Alkali; sie selbst wie ihre durch Säuren gebildeten Abkömmlinge zeigen in indifferenten Solvenzien olivgrüne bis grüne, in sauren blaugrüne bis blaue Farbe. Die Phytorhodine wurden hauptsächlich aus den Alkochlorphyllinen mittels alkoholischer Chlorwasserstoffsäure erhalten; ihre sauren Lösungen sind blau bis grün, die neutralen aber prächtig rot gefärbt. Die in beiden Körperklassen vorhandene saure Gruppe ist kein Phenolhydroxyl, sondern eine esterifizierbare saure Gruppe. Die Ester sind alkaliunlöslich. Alle sind schwache Basen, deren Salze durch Wasser vollständig zerlegt werden. Die basischen Eigenschaften sind ungleich differenzierter als die sauren und zeigen Abstufungen und Unterschiede, wie sie seither von schwachen organischen Basen nicht bekannt geworden sind. Auf der verschiedenen Stärke der basischen Eigenschaften beruht die Trennung, die z. B. durch fraktioniertes Schütteln mit Salzsäure verschiedener Konzentration durchgeführt wird. Wie weit die analytischen Werte sich in den

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 1.

einzelnen Fraktionen ausdrücken, zeigt folgende Tabelle der neuen Abkömmlinge:

$C_{28}H_{33}O_5N_3$	Phytochlorin *a* und *b* (Cu bläulichgrün; Zn blau),
$C_{28}H_{32}O_6N_3$	Phytochlorin *c* (Cu grünblau; Zn blau),
$C_{28}H_{35}O_6N_3$	Phytochlorin *d* (Cu grünlichblau; Zn blau), Phytorhodin *a* (Cu purpurrot; Zn violettstichigblau),
$C_{30}H_{37}O_5N_3$	Äthylester aus Phytorhodin *a* (Cu purpurn; Zn violettrot),
$C_{28}H_{33}O_4N_3$	Phytorhodin *b* (Cu rotstichigviolett; Zn violettblau),
$C_{30}H_{37}O_4N_3$	dessen Äthylester (Cu violett; Zn violett),
$C_{36}H_{68}O_9N_6$	Phytochodin *e* (Cu purpurrot; Zn violett),
$C_{26}H_{29}O_5N_3$ / $C_{28}H_{29}O_6N_3$	Phytorhodin *f* (Cu blaugrün; Zn blaustichiggrün),

Alle diese Verbindungen geben komplexe Verbindungen mit Metallsalzen von sehr intensiver Färbung und ungleicher, zum Teil sehr großer Beständigkeit, wie solche schon früher von E. Schunck, L. Marchlewski, A. Tschirch u. a. von Chlorophyllderivaten beschrieben worden sind. Besonders charakteristisch sind die in Äther löslichen komplexen Salze mit Kupferacetat (in obiger Tabelle „Cu“) und mit Zinkacetat („Zn“).

Was nun die Zusammensetzung des Chlorophylls selbst betrifft, so muß man es zu den durch Alkalien leicht verseifbaren Estern rechnen. Chlorophyll aus Brennesseln spaltet bei der Hydrolyse einen bisher unbekannten stickstofffreien Alkohol von der ungefähren Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$ ab. Hauptprodukte der alkalischen Hydrolyse aber sind tiefgrüne Alkalisalze, in denen komplexe Magnesiumverbindungen vorliegen, die das Metall in einer gegen Alkali auch bei hoher Temperatur merkwürdig widerstandsfähigen Bindung enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren auf das Chlorophyll wird der Magnesiumkomplex zerstört, während die Estergruppe zunächst geschont bleibt. Die unter verschiedenen Bedingungen gebildeten Chlorophyllderivate waren alle frei von Phosphor. Der Magnesiumgehalt im Rohchlorophyll, das mittels der colloidalen Lösung gereinigt war, betrug 1,51 und 1,71 Proz. MgO. Calcium und Eisen sind nicht vorhanden. Bei der Spaltung des Chlorophylls mit Alkalien bleibt der das Magnesium enthaltende Komplex erhalten. Die Spaltprodukte werden als Chlorophylline bezeichnet. Sie geben selbst beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali im Rohre auf 180° das Magnesium nicht ab. Es wurden auch Chlorophylline mit 2,3 bis 2,6 Proz. MgO isoliert, die sich in Alkalien nicht mehr mit Chlorophyllfarbe, sondern mit violetter bis roter Farbe lösten und dabei starke Fluorescenz zeigten. Durch diese Befunde wird wohl, wie Willstätter bemerkt, die Frage der Assimilation der Kohlensäure zu einer Reaktion des basischen Metalles Magnesium, so daß hier an eine Analogie mit der Grignardschen Synthese gedacht werden kann.

Wir schließen hier noch einige ergänzende Mitteilungen über Magnesiumverbindungen an, von denen wir ja schon viele in den einzelnen Kapiteln des vorstehenden Berichtes erwähnen mußten.

Im Vorjahre[1]) hatte C. A. Bischoff „negative Katalysatoren" beschrieben. A. Reychler[2]) beobachtete einen hemmenden oder lähmenden Einfluß des Chloroforms, Bromoforms, Tetrachlorkohlenstoffs, Acetons, Essigesters. Diese Agenzien — die beiden letzten hatte schon Bischoff aufgefunden — verzögern insbesondere die Reaktion zwischen Magnesiummetall und Halogenalkyl in ätherischer Lösung.

R. Meyer und K. Tögel[3]) untersuchten die Bedingungen, unter denen die Bildung von Benzoësäure nach Houben und Kesselkaul nahezu mit theoretischer Ausbeute erzielt werden kann. Peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit im ersten Teil:

$$C_6H_5—Br + Mg = C_6H_5—Mg—Br$$

und möglichst niedere Temperatur in der zweiten Phase der Reaktion:

$$C_6H_5—Mg—Br + CO_2 = C_6H_5—CO—O—Mg—Br$$

sind erforderlich.

Unter Umständen kann diese Reaktion bis zum Minimum von 5 Proz. herabsinken, wobei die Nebenreaktionen zu vorherrschenden werden. Solche führen zu Biphenyl (I), Benzol (II), Benzophenon (III), Triphenylcarbinol (IV):

I. $2\,C_6H_5—Br + Mg = C_6H_5—C_6H_5 + MgBr_2$
II. $C_6H_5—Mg—Br + H_2O = C_6H_6 + Br—Mg—OH$
III. $2\,C_6H_5Mg—Br + CO_2 = (C_6H_5)_2C(O—Mg—Br)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO$
IV. $(C_6H_5)_2CO + C_6H_5—Mg—Br = (C_6H_5)_3C—O—Mg—Br$
$\longrightarrow (C_6H_5)_3C—OH.$

Neben letzterem tritt auch Triphenylmethan auf.

Eine elektrolytische Bildung von Quecksilberalkylen beobachtete J. Tafel[4]). Die Reduktion von Aceton in schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathoden hat früher als Hauptprodukt den erwarteten Isopropylalkohol gegeben:

$$CH_3—CO—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_3.$$

Bei Verarbeitung größerer Mengen waren flüchtige quecksilberhaltige Stoffe als lästige Nebenprodukte aufgetreten. Letztere traten in den Vordergrund, als die elektrolytische Reduktion des

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 232 (1905). — [2]) Bull. Soc. Chim. 35, 803. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 55. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3626.

nächsten Homologen, des **Methyläthylketons**, durchgeführt wurde:

$$\left.\begin{array}{l}CH_3-CH_2\\ CH_3\end{array}\right\rangle CO + Hg + 6\,H^{\cdot} + CO\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$$

$$= 2\,H_2O + \left.\begin{array}{l}CH_3-CH_2\\ CH_3\end{array}\right\rangle CH-Hg-CH\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$$

Von großem Einfluß ist die Temperatur; bei niedriger treten diese Verbindungen nur in untergeordneter Menge auf. Das **Quecksilber-di-sec.-butyl** ist ein farbloses Öl, das im Vakuum bei 46° übergeht, unter Luftdruck aber nur unter starker Zersetzung destilliert.

Mit **1,3-Diketonen**, die dabei in der Enolform reagieren, hat **W. Dilthey**[1]) neue „**Oniumsalze**" des **Bors**, **Siliciums** und **Titans** dargestellt:

$$BCl_3 + 2\begin{array}{l}CH_3-C-OH\\ \quad\;\;\; \Vert\\ H-C-CO-CH_3\end{array}$$

$$= 2\,HCl + Cl-B\left\langle\begin{array}{l}O-C(CH_3)=CH-CO-CH_3\\ O-C(CH_3)=CH-CO-CH_3\end{array}\right.$$

$$SiCl_4 + 3\,HO-X = 3\,HCl + Cl-Si(OX)_3$$

$$TiCl_4 + 3\,HO-X = 3\,HCl + Cl-Ti(OX)_3$$

Zur Erklärung des Verhaltens der neuen Salze genügen die gegebenen Formulierungen nicht. **Dilthey** diskutiert daher die „**Koordinationskonfigurationen**" im Sinne **A. Werners**.

Mit Hilfe der **Grignardschen** Reaktion hat **H. Hibbert**[2]) **Trialkylphosphine**, **-Arsine** und **-Stibine** dargestellt:

$$PBr_3 + 3\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_5\end{array}\right\rangle O\left\langle\begin{array}{l}C_2H_5\\ MgJ\end{array}\right. = (C_2H_5)_2O + P\begin{array}{l}\diagup C_2H_5\\ -C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{array} + 3\,BrMgJ$$

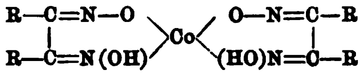
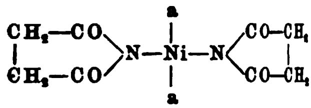
Das **Triäthylphosphin** wurde mit 70 Proz. Ausbeute erhalten und ist so siebenmål billiger herzustellen als der seitherige Handelspreis beträgt. Auch **Trimethylarsin** und **Trimethylstibin** wurden mit 70 Proz. Ausbeute gewonnen. Gegenüber den früheren ungünstigen Versuchen von **Auger** und **Billy** wurde von **Hibbert** der Erfolg durch Verwendung eines **Überschusses** der **Magnesiumverbindung** erzielt.

Aus der letzten Gruppe des periodischen Systems seien schließlich **Kobalt**, **Nickel**, **Palladium** und **Platin** genannt, von denen **L. Tschugaeff**[3]) eine Reihe „**komplexer**" Verbindungen ge-

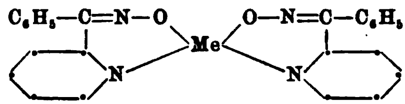
---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. **344**, 300. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 160. — [3]) Ibid., S. 2692, 3190, 3382.

wonnen hat. Dahin gehören die **Kobaltidioximine** (I), **Succinimidnickelderivate**, z. B. II (wo a Amine bedeutet):

I.  II. 

endlich die **cyklischen Abkömmlinge** des **Benzoylpyridinoxims** (Me = Pt und Pd) mit der **Koordinationszahl 4**:



Physiologische Chemie.

Von

Karl Spiro.

Die starke Zunahme des Interesses für Probleme der physiologischen Chemie geht am besten daraus hervor, daß nicht nur in chemischen, physiologischen und medizinischen Zeitschriften die Anzahl der hierher gehörigen Arbeiten eine stete Steigerung erfährt, sondern noch vielmehr daraus, daß auch die Anzahl der diesen Zwecken dienenden periodischen Publikationen wächst. Nachdem erst vor wenigen Jahren Franz Hofmeister seine „Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie" gegründet hat, sind jetzt, trotzdem die Hefte der Hoppe-Seylerschen Zeitschrift sich immer schneller aufeinander folgen, drei neue Journale ins Leben getreten, die nur der Biochemie zu dienen bestimmt sind. Das deutsche Unternehmen nennt sich „Biochemische Zeitschrift", wird unter Mitwirkung einer großen Anzahl namhafter Gelehrter aus aller Herren Länder herausgegeben von Buchner-Berlin, P. Ehrlich-Frankfurt a. M., C. von Noorden-Wien, E. Salkowski-Berlin, N. Zuntz-Berlin und redigiert von C. Neuberg-Berlin (Verlag von Julius Springer, Berlin). Das englische Journal nennt sich „The Biochemical Journal" und wird in Liverpool herausgegeben von Benj. Moore und Edw. Whitley, das amerikanische „The Journal of biological chemistry" wird herausgegeben von J. J. Abel und C. A. Herter.

Bei den literarischen Erscheinungen muß an erster Stelle hervorgehoben werden, daß O. Hammarsten in Upsala zwar als Professor mit 65 Jahren gesetzmäßig emeritiert worden ist (seine Schüler haben ihm eine prächtige Festschrift mit 22 Arbeiten gewidmet [1]), daß er aber sein Lehrbuch der physiologischen Chemie [2]) in

---

[1]) Upsala Läkareförenings Förhandlingar, N. F. Bd. XI. Suppl. auch einzeln erschienen bei J. F. Bergmann, Wiesbaden. — [2]) Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden.

sechster Auflage völlig umgearbeitet und bis auf die neueste Zeit fortgeführt hat. Wer dieses absolut zuverlässige, kritische und dabei umfassende Werk kennen gelernt hat, wird es nicht mehr missen wollen.

Auch E. Abderhalden hat ein neues „Lehrbuch der physiologischen Chemie[1]) in 30 Vorlesungen“ erscheinen lassen, das sich zum Ziel setzt, durch einheitliche Darstellung anzuregen und einen Überblick über das gesamte Gebiet der physiologischen Chemie in den weitesten Grenzen zu geben.

In zweiter neubearbeiteter Auflage erschien R. Höbers „Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe“[2]). Das Buch, das durch Originalität und Gediegenheit in den vier Jahren seit seinem ersten Erscheinen sehr fördernd gewirkt hat, zeigt namentlich in den Kapiteln über physikalische Chemie der Colloide eine erwünschte Erweiterung und nimmt eine Sonderstellung dadurch ein, daß es vom Standpunkte des Physiologen aus den Gegenstand darstellt.

In zweiter Auflage liegt auch Oskar Loews „Die chemische Energie der lebenden Zellen“[3]) vor, das in seiner frischen originellen Art auch heute noch wie vor 18 Jahren anregend wirkt.

Von den Lehrbüchern, die nur einzelne Kapitel behandeln, seien nur einige erwähnt, vor allem die „Immunochemie“ von S. Arrhenius[4]), weil sie sehr viel mehr enthält, als der Untertitel „Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern“ erkennen läßt, da auch zur Lehre von den Fermenten Wichtiges beigesteuert wird. Auf die Kontroverse zwischen zweien der größten lebenden Forscher, P. Ehrlich und S. Arrhenius, einzugehen, ist hier nicht der Ort, von der erstaunlichen Vielseitigkeit im Schaffen von Svante Arrhenius gibt aber das großzügige Buch einen neuen Beleg.

In dem großen Nagelschen Handbuch der Physiologie des Menschen[5]) sind im vergangenen Jahre von hierher gehörigen Abschnitten erschienen: R. Tigerstedt, Die Physiologie des Stoffwechsels und die Wärmeökonomie des Körpers; H. Boruttau, Innere Sekretion; R. Metzner, Die Absonderung und Herausbeförderung des Harns und Otto Weiss, Der Harn.

Zu erwähnen wäre ferner, daß in der neu erschienenen zweiten Auflage des v. Noordenschen Handbuchs der Pathologie des Stoffwechsels[6]) A. Magnus-Levy eine vortreffliche kritische Darstellung der Physiologie des Stoffwechsels gegeben hat.

---

[1]) Verlag von Urban u. Schwarzenberg, Wien, M. 18.—. — [2]) Leipzig, W. Engelmann. — [3]) Stuttgart, Fr. Grub. — [4]) Akademische Verlagsanstalt, Leipzig. — [5]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [6]) Berlin, A. Hirschwald.

Edwin Stanton Faust hat „Die tierischen Gifte“[1]) in einer Monographie bearbeitet und aus der ungeheuer großen Literatur über dieses Gebiet das Wichtigste und Interessanteste in sehr dankenswerter Weise zusammengestellt.

Von den Lehrbüchern der Chemie, die speziell für Mediziner geschrieben sind, seien neben einem von G. v. Bunge[2]), das über organische Chemie handelt, die Vorlesungen über anorganische Chemie von A. Cohen und P. van Romburgh[3]) erwähnt, da sie namentlich die wichtigsten Prinzipien der modernen anorganischen (und physikalischen) Chemie in musterhafter Deutlichkeit vorführen.

Zwei Bücher seien endlich hier noch speziell genannt, obgleich sie ihrem Titel nach nicht hierher zu gehören scheinen, Ossian Aschans große „Chemie der alicyklischen Verbindungen“[4]), weil dies inzwischen mit dem Preis der Otto Vahlbruch-Stiftung gekrönte Werk auch eine Reihe physiologisch und pharmakologisch wichtiger Verbindungen ausführlich behandelt, und die neue Übersetzung, die W. Frieboes von den 8 Büchern des Aulus Cornelius Celsus über die Arzneiwissenschaft geliefert hat[5]). Es ist von hohem Interesse, zu sehen, welche Kenntnisse der antike Autor auf dem Gebiete der physiologischen Chemie in den Kapiteln über Diätetik und Pharmakologie verrät.

Von anderen Neuerscheinungen seien genannt: M. Jacoby, Immunität und Disposition (Wiesbaden, Bergmann), ein ebenso durch Klarheit als Gründlichkeit ausgezeichnetes Werk, F. Ulzer und J. Klimont, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette (Berlin, Springer, 316 S.), V. Henri, Cours de chimie physique suivi d'applications à la chimie et à la biologie (Paris, H. Herrmann), Jacques Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen (Leipzig, Barth, 318 S.).

Die jetzt im fünften Jahrgang erscheinenden „Ergebnisse der Physiologie“, herausgegeben von L. Asher und K. Spiro[6]), bringen eine Anzahl hierher gehöriger Aufsätze von Bayliss-Starling, Burian, Krummacher, Erich Meyer (München) und E. Zunz.

Allgemeines.

Den Bericht in diesem Jahre können wir eröffnen mit einem Hinweis auf eine grundlegende Arbeit, die Untersuchungen über Chlorophyll von R. Willstätter[7]). Mit Hilfe einer außerordentlich ingeniösen Methodik gelang es diesem Forscher, zu zeigen, daß Chlorophyll ein Ester ist, der durch Alkalien gespalten werden kann

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [2]) Leipzig, J. A. Barth. — [3]) Leipzig, W. Engelmann. — [4]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [5]) Ibid. — [6]) Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden. — [7]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 1—47, 48—83.

in einen N-freien Alkohol ($C_{20}H_{40}O$) und in Alkalisalze, die Magnesium in einer gegen Alkali auch bei hoher Temperatur widerstandsfähigen Bindung enthalten. Während Hoppe-Seyler annahm, daß Chlorophyll eine Verbindung mit Lecithin oder selbst ein Lecithin ist, konnte Willstätter zeigen, daß gereinigtes Chlorophyll nur Spuren Phosphor (0,0108 Proz.) enthält und bei der Verseifung gar kein Glycerin liefert.

Dem allerdings hoch interessanten Befund des Magnesiums im Chlorophyll legt Willstätter besondere Wichtigkeit bei, indem dies Metall bei der Assimilation der Kohlensäure (in dem Sinne wie bei den Grignardschen Synthesen) von Bedeutung sei, also für die Synthesen im Leben der Pflanzen wahrscheinlich ebenso wichtig sei, wie das Eisen bei den Oxydationen und Spaltungen im Leben der Tiere.

Ein anderer wichtiger Vorgang, auf den durch chemische oder physikalisch-chemische Untersuchungen Licht zu fallen beginnt, ist der der Befruchtung. Jacques Loeb[1]) hat in jahrelangen Untersuchungen gezeigt, daß das Wesen der Entwickelungserregung ebenso bei der Befruchtung wie bei der künstlichen Parthenogenese zum Teil in einer Beschleunigung von Oxydationsprozessen im Ei besteht, durch die aus den protoplasmatischen Substanzen des Eies die Nucleïnverbindungen der Kerne entstehen. Bei der künstlichen Parthenogenese gelingt es, die Oxydationsprozesse in richtige Bahnen zu lenken durch kurze Behandlung der Eier mit hypertonischem Seewasser bei Gegenwart von Sauerstoff; Entziehung desselben (oder Zusatz von Cyankalium) macht die Entwickelungserregung unbefruchteter Seeigeleier unmöglich. Gleichzeitig ließ sich zeigen, daß mit der Befruchtung die Säurebildung erheblich gesteigert wird, die Eier färben sich um so intensiver und stärker mit Neutralrot, je weiter sie in der Entwickelung fortschreiten.

So kann das Neutralrot direkt als Indikator der lebenden Substanz dienen, nur das lebende Seeigelei färbt sich damit, das getötete gibt aufgenommenen Farbstoff an Seewasser wieder ab. Da umgekehrt bei Zusatz wässeriger Lackmoidlösung Blaufärbung nur dann eintritt, wenn die Eier tot sind, schließt Loeb, daß das lebende Protoplasma des Eies schwach sauer, das tote alkalisch reagiert. Reine isotonische Kochsalzlösung ist für das befruchtete Seeigelei viermal so giftig wie für das unbefruchtete; eine Entgiftung kann durch Kalium- und Calciumsalze erzielt werden; dies führt J. Loeb[2]) darauf zurück, daß nach dem Massenwirkungsgesetz Na-Ionen in gewissen Verbindungen die Stelle einnehmen, die von K- und Ca-Ionen ausgefüllt werden sollten.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 1, 183. Pflügers Archiv 113, 487. Biochem. Zeitschr. 2, 34. — [2]) Biochem. Zeitschr. 2, 81.

Eine erstaunliche Resistenz gegen Schwankungen des osmotischen Druckes hat H. Fühner[1]) an einem Strudelwurm, Convoluta roscoffensis Graff, nachgewiesen, der wie gegen Verdünnungen des Seewassers (auf das 4 bis 5fache) auch gegen Steigerung der Konzentration stundenlang widerstandsfähig war.

Von anderen physikalisch-chemisch interessanten Beobachtungen seien folgende angeführt. Wie es Paal[2]) gelungen ist, kolloidale Kochsalzlösungen zu gewinnen, so haben andererseits C. Neuberg und E. Neimann[3]) durch Anwendung methylalkoholischer Lösungen gelatinöse anorganische Erdalkalisalze (Baryumsulfat, Baryumphosphat, Baryumcarbonat, Baryumsulfoxydhydrat und die entsprechenden Ca-, Sr- und Mg-Salze) dargestellt, dabei erwies sich die Giftigkeit dieser colloidalen Baryumsalze dreimal kleiner als die der gewöhnlichen Barytsalze.

Verseift man Eiweißlösung mit Mastix, so werden ihre Eigenschaften nach L. Michaelis und P. Rona[4]) „latent", d. h. man kann, als ob es sich um eine einfache Mastixlösung handelte, durch Zusatz einer kleinen Menge eines mehrwertigen Metallsalzes, nicht nur den Mastix, sondern mit ihm das ganze Eiweiß ausfällen.

Die Abhängigkeit des Volumens roter Blutkörperchen vom osmotischen Druck hat H. J. Hamburger[5]) dazu geführt, eine Methode auszuarbeiten, bei welcher sehr geringe Mengen ($^1/_2$, auch $^1/_4$ ccm) Flüssigkeit zur Bestimmung des osmotischen Druckes genügen.

Nachdem man lange Zeit angenommen hat, daß die Diffusion in Gallerten wie in Wasser verläuft, zeigen neuerdings auch H. Bechhold und J. Ziegler[6]), daß Gelatine und Agargallerte den Diffusionsweg von Elektrolyten und Nichtelektrolyten vermindern, und daß die Diffusion von Farbstoffen und von Elektrolyten durch die Gegenwart von Traubenzucker, Glycerin und Alkohol stark vermindert wird.

Die für die Physiologie so wichtige Frage, ob es eine Filtration an tierischen Membranen gibt, ist im abgelaufenen Jahre verschiedentlich bearbeitet worden: W. Filehne und J. Biberfeld[7]) leugnen sie auf Grund ihrer Versuche an Eierhäutchen, Pergamentpapier und Gelatinemembranen; auch in Nierenglomerulis ließ sie sich nicht nachweisen. J. A. Craw[8]) konnte jedoch an Gelatinemembranen Filtration beobachten, und ebenso Arthur F. Hertz[9]) an tierischen Membranen; letzterer konnte dabei zeigen, daß der Eiweißgehalt von Lösungen bei dieser Filtration abnimmt, der Salzgehalt unverändert bleibt.

---

[1]) Biolog. Centralbl. 26, 24. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1436. — [3]) Biochem. Zeitschr. 1, 166. — [4]) Ibid. 2, 219. — [5]) Ibid. 1, 259. — [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 106. — [7]) Pflügers Archiv 111, 1. — [8]) Proc. Roy. Soc. London 77, Ser. B, S. 311. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 347.

Die Verteilung eines Stoffes im Tierkörper haben S. Bondi und M. Jacoby[1]) an der Salicylsäure studiert. Es ergab sich, daß in allen untersuchten Fällen das Blut den höchsten relativen Gehalt an der Säure besitzt, daß aber auch der Gehalt der Gelenke, und namentlich bei den durch Staphylococcus aureus infizierten Tieren, relativ hoch ist. Die infizierten Tiere scheinen die Säure auch langsamer auszuscheiden als normale Tiere.

Die Frage der Adsorption der Eiweißkörper hat K. Landsteiner[2]) mit R. Uhlirz eingehend untersucht. Maßgebend erwies sich für die Adsorption von Euglobulinlösungen die chemische Natur der Substanzen, indem z. B. Kieselsäure und saure Silikate (Kaolin) mehr Eiweiß aufnahmen als nichtsaure (Bergkristall), und die physikalische, indem meist, freilich nicht immer, gerade die amorphen Pulver die am stärksten adsorbierenden Körper waren. Von den Eiweißkörpern des Serums wurden die leichter aussalzbaren auch in größeren prozentualen Mengen adsorbiert.

Kurz erwähnt mag werden, daß Felix Ehrlich[3]) eine neue Methode zur Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe ausgearbeitet hat.

Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung haben J. Bechhold und Paul Ehrlich[4]) dargelegt. Einführung von Halogen (Cl, Br) in Phenol steigert die Desinfektionskraft, ebenso die Einführung von Alkylgruppen in Phenol (bzw. Halogenphenole) wie die Verbindung zweier Phenole direkt oder durch Vermittelung einer CH_2-, CHOH-, $CHOCH_3$- oder $CHOC_2H_5$-Gruppe; hingegen vermindert die Verbindung zweier Phenolgruppen durch CO oder SO_2 wie die Einführung von CO_2H in den Kern die Desinfektionskraft. Die Giftigkeit des Phenols dagegen sinkt durch Einführung von Halogen, steigt dann wieder an, um bei Tribrom- und Trichlorphenol etwa die gleiche Höhe wie bei Phenol zu erreichen und steigt im Tetra- und Pentahalogenphenol stark an.

Im Zusammenhang hiermit sei erwähnt, daß von den drei Aminobenzoësäuren nach Versuchen von Herm. Hildebrandt[5]) die ortho-Verbindung viel giftiger ist als die meta- und para-Verbindung, und daß Ersatz der beiden Wasserstoffe der Aminogruppe durch CH_3 die Giftigkeit bedeutend erhöht.

Für die Alkohole der Fettreihe zeigen H. Fühner und E. Neubauer[6]) bezüglich der hämolytischen Wirkung und der Giftigkeit für Seeigeleier und Kaulquappen, daß jeder höhere Alkohol dreimal wirksamer ist als der unmittelbar vorhergehende, d. h. der Wirkungs-

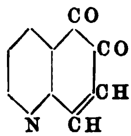
---

[1]) Hofmeisters Beiträge 7, 514. — [2]) Centralbl. f. Bakteriol. 40, 265. — [3]) Biochem. Zeitschr. 1, 8. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 173. — [5]) Hofmeisters Beiträge 7, 433. — [6]) Centralbl. f. Physiol. 20, 117.

grad wächst in der homologen Reihe im Verhältnis 1 $(3^0):3:3^2:3^3$. Von den Alkoholen mit verzweigter Kette sind größere Mengen zur Hämolyse erforderlich als von den entsprechenden normalen.

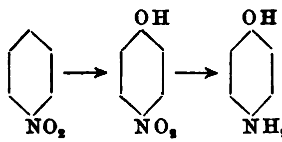
Auch für die Hydrolyse der Fette durch die Lipase der Leber hat J. H. Kastle[1]) einen Einfluß der chemischen Konstitution nachgewiesen, indem die Alkylgruppen der Ester ohne Einfluß, die der Acylgruppen in homologen Reihen aber von bedeutendem sind, indem z. B. die in einer gegebenen Zeit durch Lipase hydrolysierte Propionsäureestermenge fast genau das Mittel der Mengen ist, die von Essigsäure- und Buttersäureester in demselben Zeitintervall und bei derselben Temperatur hydrolysiert werden.

Von den Versuchen über das Verhalten eingeführter Substanzen im Tierkörper verdienen zwei hervorgehoben zu werden. H. Fühner[2]) hat Chinolin an Kaninchen verfüttert und außer drei anderen Verbindungen das 5,6-Chinolinchinon



nachgewiesen.

Ferner hat im Anschluß an einen Fall von Nitrobenzolvergiftung, in dem nicht nur der positive Ausfall der Indophenolreaktion auf die Anwesenheit von p-Aminophenol hinwies, sondern dieses auch als Diacetyl- und Dibenzoylverbindung nachgewiesen werden konnte, E. Meyer[3]) das Verhalten der Nitrophenole beim Kaninchen untersucht. Dabei ergab sich, daß die Umwandlung in folgender Weise vor sich geht, daß also als Zwischenprodukt



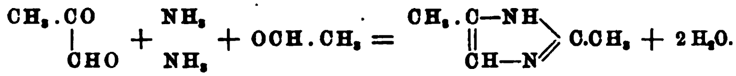
p-Nitrophenol auftritt. Während m-Nitrophenol auch reduziert wird, scheint o-Nitrophenol sich anders zu verhalten. Auch Organe (Leber, Milz) besitzen, wie Autolyseversuche zeigen, die Fähigkeit, p-Nitrophenol in p-Aminophenol umzuwandeln.

Den im Vorjahre[4]) ausführlicher berichteten experimentellen Zusammenhang zwischen Glukose und Imidazol hat A. Windaus[5]) aufgeklärt. Die damals ausgesprochene Vermutung, daß aus dem Traubenzucker Glycerinaldehyd, aus diesem Methyl-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, I, 1536. — [2]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 497. — [4]) Dieses Jahrbuch XV, 237. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3886.

glyoxal entstehe, der mit Ammoniak und gleichzeitig vorhandenem (aus Methylglyoxal entstehendem) Formaldehyd reagiere, hat sich als richtig erwiesen; denn erstens kann man durch Zusatz von Formaldehyd die Ausbeute an α-Methylimidazol steigern, zweitens entsteht α-μ-Dimethylimidazol, wenn (und zwar nur dann) an Stelle von Formaldehyd der Acetaldehyd angewandt wird.



Damit erscheint auch nachgewiesen, daß durch Einwirkung von O H'-Ionen auf Traubenzucker nur Methylglyoxal und Formaldehyd, nicht Acetaldehyd entstehen.

Eiweißkörper und Nucleoproteïde.

Die dankenswerte Einrichtung, daß die deutsche chemische Gesellschaft in Berlin von Zeit zu Zeit von hervorragenden Fachgenossen zusammenhängende Vorträge halten läßt, hat dazu geführt, daß auch Emil Fischer, der seine Arbeiten über Proteïne und deren Spaltungsprodukte auch in einem Bande gesammelt hat (bei J. Springer, Berlin), darüber in einem zusammenfassenden Bericht sich geäußert hat[1]). Der Vortrag enthält nicht nur viel neue Einzelheiten, sondern gibt auch eine äußerst interessante, geradezu fesselnde Übersicht über die klassischen Arbeiten, über die ja in diesem Jahrbuche stets regelmäßig berichtet ist.

Bei seinen Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweißkörper ist W. Pauli[2]) zu der interessanten Beobachtung gekommen, daß dialysiertes Eiweiß gar keine oder nur Spuren einer elektronegativen Ladung aufweist und durch Lösungen von Schwermetallsalzen (Pb, Fe, Hg, Cu, Zn), bzw. colloidale Metallhydroxyde nicht gefällt wird. Das native Eiweiß, bzw. die Eiweißstoffe in den tierischen Säften müssen also durch die Hydroxylionen der Salze des Blutes und der Gewebsflüssigkeiten elektronegative Ladung erhalten.

Die Löslichkeit von Globulinen in Salzlösungen beruht nach W. B. Hardy[3]) auf der Bildung von Molekularverbindungen von Globulin und Neutralsalzen, die nur bei Gegenwart von viel Salz beständig sind[4]). Hiernach unterscheiden sie sich von den Alkaliglobulinen, die sich sehr leicht in Neutralsalzen lösen und von den

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 530. — [2]) Hofmeisters Beiträge 7, 531. — [3]) Journ. of Physiology 33, 251. (A. E. Taylor, Journ. of biolog. chem. 1, 345 hat die wechselseitige Umwandlung von löslichem und unlöslichem Globulin beobachtet.) — [4]) Vgl. auch G. Galeotti, Zeitschr. f. physiol. Chme. 48, 743.

Säureglobulinen, die durch Neutralsalze zerlegt werden. Hardy veranschaulicht dies durch folgende Gleichungen

$$G + BS \rightleftarrows GBS; \; GB + BS = GB.BS; \; GHS + BS = GBS + HS.$$

Die Quellung der Gelatine in Salzen (Säuren und Basen) ist nicht proportional dem osmotischen Druck, wie Wolfgang Ostwald[1]) zeigt, es finden sich vielmehr in den Kurven verschiedene Maxima und Minima, und zwar entsprechen die Maxima der Quellung den Minimis der inneren Reibung, wie überhaupt zwischen den Quellungskurven und den Viskositätskurven vollständige Parallelität oder Spiegelbildlichkeit besteht.

Eine Trennung der Gluteïne und Glutine durch konzentrierte Lösungen von Neutralsalzen glaubt W. S. Sadikoff[2]) erzielen zu können (NaCl, KCl, KNO_3, KCN), indem Gluteïne darin löslich, Glutine darin unlöslich sind. Wenn Gelatine teilweise in Salzlösungen löslich ist, so soll der lösliche Anteil aus Umwandlungsprodukten des ursprünglich unlöslichen Glutins aus Gelatine bestehen, die durch Einwirkung der konzentrierten Salzlösungen entstanden sind, Produkte einer „Salzinversion", wie sie früher schon Dastre und Floresco angenommen haben.

Aus neueren Versuchen von Zd. H. Skraup[3]) scheint hervorzugehen, daß das Milchcaseïn vielleicht kein einheitlicher Körper ist, wenigstens fand er in einer Caseïnsorte (Merck) relativ mehr Glykokoll als Alanin, in der anderen Sorte (Höchst) nur Alanin und kein Glykokoll.

L. Hugounenq[4]) sucht durch quantitative Untersuchung der Produkte der Hydrolyse des Eidotters eine Verwandtschaft dieses mit Caseïn nachzuweisen; da beide dieselben Spaltungsprodukte liefern, nimmt er an, daß beide aus einem gleichartig konstituierten Albumin bestehen, das sich mit verschiedenen Paranucleïnen verbunden habe. Auch E. Abderhalden und A. Hunter[5]) sind später auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß ein ähnliches Material den Ausgangspunkt für all die verschiedenen Ansprüche bildet, denen die ersten Nahrungseiweiße bei der Ernährung des werdenden Vogelorganismus und des Säugetieres zu genügen haben.

Das Krebseiweiß (aus Lebermetastasen eines Magencarcinoms) enthält nach den Untersuchungen von C. Neuberg[6]) zwei Drittel des Stickstoffs in Form von Monaminosäuren und ein Drittel als Diaminosäuren und entspricht seiner Zusammensetzung nach den Zellglobulinen. Wie Neuberg überzeugend nachweist, beruht die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Krebsgewebe nicht auf einer

---

[1]) Pflügers Archiv 111, 581. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 387. — [3]) Monatshefte f. Chem. — [4]) Compt. rend. 142, 17. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 505. — [6]) Arbeiten a. d. pathol. Inst. z. Berlin.

Cholinabspaltung aus Lecithin; die Röntgenstrahlen bewirken eine Vermehrung der Autolyse im Krebsgewebe, die aber viel schwächer ist als die, die man durch Radium erzielen kann.

Die Anlagerung von Nucleïnsäuren an Eiweißkörper ist von W. Löbisch[1]) untersucht worden. Die Fähigkeit der Eiweißkörper, Nucleïnsäure aufzunehmen, ist nicht der Reaktion mit Metaphosphorsäure oder den sogenannten Alkaloidfällungsmitteln zu vergleichen, sie geht schon bei kurz dauernder Einwirkung von Salzsäure, Alkali oder salpetriger Säure (nicht bei Oxydation) verloren. Bei der Anlagerung von Nucleïnsäure an Serumeiweißkörper entspricht je einem Nucleïnsäuremolekül ein Äquivalentgewicht von rund 4000, beim Leim ein solches von 3000; das Molekül der Deuteroalbumose aus Fibrin besitzt eine Größe von annähernd 2000 und vermag sich mit zwei Nucleïnsäuremolekülen zu verknüpfen. Die Hypothese einer Caseïnbildung durch einfache Anlagerung der beim Kernzerfall der sezernierenden Milchdrüsenzellen entstehenden Nucleïnsäure an Serumeiweißkörper erwies sich als unhaltbar.

Loebisch fand die Nucleïnsäure der Milchdrüse ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach den Säuren vom Typus der Thymus- und Spermanucleïnsäuren, nicht aber der Guanylsäure, nahestehend.

Von Nucleïnsäuren aus anderen Organen seien die aus Niere[2]), Milz[3]), Fischeiern[4]), Spermatozoen des Hamo[5]) und des Maifisches[6]) erwähnt; besonderes Interesse verdient die Nucleïnsäure aus Hefe, die nach den Untersuchungen von W. F. Boos[7]) die Formel $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14} . 2P_2O_5$ besitzt. Bei der Oxydation von Nucleïnsäure mit Salpetersäure erhielt H. Steudel[8]) Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin, Thymin und Uracil.

Spaltungsprodukte der Eiweißkörper.

Die E. Fischersche Esterifizierungsmethode hat auch im vergangenen Jahre für die Erforschung der Konstitution von Eiweißkörpern reiche Früchte getragen. Sie ist namentlich von E. Abderhalden und dessen Schülern auf eine Reihe von Eiweißkörpern angewandt worden, z. B. Vitellin[9]), Gluten[10]), die Schalenhaut

[1]) Hofmeisters Beiträge 8, 191. — [2]) u. [3]) Levene u. Mandel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 140 u. 151. — [4]) Mandel u. Levene, Journ. of biolog. chem. 1, 425. — [5]) K. Inouye, Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 181. — [6]) Levene u. Mandel, ibid. 50, 1. — [7]) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharm. 55, 16. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 425. — [9]) Mit A. Hunter, ibid. 48, 505. — [10]) Mit F. Malengreau, ibid. 48, 513.

des Eies[1]), Keratin[2]), von P. A. Levene und Alsberg[3]) auf das Vitellin und auch auf die Proteosen aus Wittepepton[4]).

Bei der Fortführung seiner Untersuchungen über Protamine und Histone ist A. Kossel mit seinen Schülern[5]) zu sehr interessanten Ergebnissen gekommen[6]). Im Clupeïn sind wie im Skombrin und Salmin acht Neuntel des gesamten N in Form von Arginin enthalten, der Rest in Form von 2 oder 3 Aminosäuren. In den nächsten hydrolytischen Zersetzungsprodukten des Clupeïns, den Protonen, sind ebenfalls acht Neuntel des N als Arginin vorhanden, da dieses 4 Atome N enthält, kommen also in allen diesen Verbindungen auf je 2 Argininmoleküle 1 Molekül einer Monoaminosäure. Nach den Molekulargewichtsbestimmungen am Clupeon (419,2 bzw. 423,7) scheint ein symmetrischer Bau vorzuliegen, wie auch die Tatsache, daß das bei Einwirkung von salpetriger Säure erhaltene „Desamidoproton“ bei der Hydrolyse direkt Ornithin liefert, für die Typen a a b (Diarginylvalin) bzw. a b a (Arginylvalylarginin), weniger gut für b a a (Valylarginylarginin) zu sprechen scheint. Ähnlich konnten aus Histonen auch Histopeptone gewonnen werden, in denen die basischen Anteile über die in geringer Mannigfaltigkeit vorkommenden Monoaminosäuren überwiegen. T. Krasnosselsky konnte solche Histopeptone aus den Testikeln des Kabeljau, aus Leber, Lymphdrüsen, Darmschleimhaut, reichlich aus Milz (aber nicht aus Knochenmark) isolieren.

Die bei der peptischen Verdauung von Blutserum entstehenden Peptone hat L. B. Stookey[7]) in der Art untersucht, daß er das Filtrat der Ammonsulfatsättigung mit ammonsulfatgesättigten Lösungen von Kupfersulfat, Eisenammoniakalaun und Jodquecksilberkalium fällte, die Niederschläge von den Metallen befreite und aus ihrer wässerigen Lösung mit Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid, Benzylchlorid und Naphtalinsulfochlorid wohl charakterisierte Produkte darstellte.

Zwei Peptone aus Caseïn, die Zd. H. Skraup und R. Witt[8]) untersuchten, zeigten bei der Hydrolyse eine Zusammensetzung, wie die des Caseïns selbst, mit aller Schärfe gilt dies für die Histonbasen. Sie schließen daraus, daß die Hypothese Kossels, nach welcher die Hexonbasen den Kern bilden, an welchen in den Proteïnen die anderen primären Spaltungsprodukte angelagert sind, für das Caseïn so lange als ausgeschlossen gelten muß, bis direkte Beweise erbracht sind.

---

[1]) Mit E. Ebstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 530. — [2]) Mit E. Strauss, ibid. 48, 535. — [3]) Journ. of biolog. chem. 2, 127. — [4]) Ibid. 1, 45. — [5]) A. Kossel und H. Pringle, Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 301. — [6]) T. Krasnosselsky, ibid. 49, 322. — [7]) Hofmeisters Beiträge 7, 590. — [8]) Monatshefte f. Chem. 27, 663.

Das Entstehen von Dipeptiden ist sowohl bei der tryptischen als auch bei der hydrolytischen Spaltung von Eiweißkörpern beobachtet worden. P. Levene und G. B. Wallace[1]) erhielten bei der tryptischen Verdauung von Gelatine einen Körper $C_7H_{10}N_2O_2$, den P. A. Levene und W. A. Beatty[2]) als Prolinglycinanhydrid erkannten. E. Fischer und E. Abderhalden[3]) erhielten bei partieller Hydrolyse des Seidenfibroins mit kalter Schwefel- oder Salzsäure ein Dipeptid des Glykokolls und d-Alanins und ein solches des Glykokolls und Tyrosins, ebenso aus Elastin ein Anhydrid, das aus Glykokoll und Leucin bestand.

Von Untersuchungen über einzelne Spaltungsprodukte seien folgende erwähnt:

Otto Riesser[4]) stellte die optischen Isomeren des Arginins und des Ornithins dar und charakterisierte namentlich die drei Isomeren des Arginins durch eine Anzahl von Derivaten.

Das Isoleucin wurde neben normalem Leucin von R. Weitzenböck[5]) im Caseïn isoliert.

Die früher im Harn, im Caseïn, in den Keimlingen von Lupinus, bei der Hydrolyse der Protamine und im Pankreas gefundene Aminovaleriansäure hat E. Fischer[6]) dadurch jetzt mit Sicherheit als α-Aminoisosäure charakterisiert, daß er die künstliche Racemverbindung mittels der Formylverbindung in die optischen Komponenten spaltete. Er bezeichnet sie als d-Verbindung, weil sie im Gegensatz zum natürlichen l-Leucin in wässeriger Lösung nach rechts dreht. Aus Zweckmäßigkeitsgründen nennt Fischer die Verbindung „Valin" und das in den Polypeptiden enthaltene Radikal $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CO$ „Valyl".

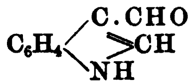
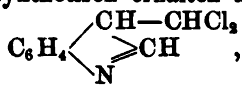
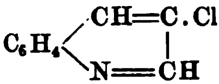
Das Eiweiß-Cystin haben E. Friedmann und J. Baer[7]) in α-Thiomilchsäure übergeführt. Da diese Säure also aus der α-Amino-β-thiolaktylsäure entstehen kann, ist die Annahme eines strukturisomeren Cystins als Muttersubstanz der α-Thiomilchsäure überflüssig.

Das Serin haben Hermann Leuchs und Walter Geiger[8]) aus Chloracetal auf dem folgenden Wege dargestellt:

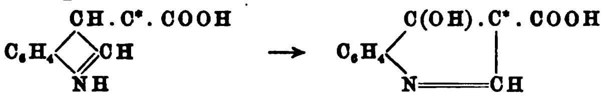
$$ClCH_2.CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5.OCH_2.CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5O.CH_2.CHO \longrightarrow C_2H_5.O.CH_2.CH(NH_2)COOH \longrightarrow OHCH_2.CH(NH_2).CO_2H.$$

Emil Fischer und Walter A. Jacobs[9]) haben das racemische Serin mittels der p-Nitrobenzoylverbindungen in die optisch aktiven Komponenten gespalten und nachgewiesen, daß das l-Serin die natürliche in den Proteïnen vorkommende Form ist.

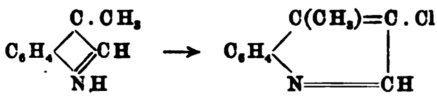
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 143. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2060. — [3]) Ibid. 39, 752, 2315. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 210. — [5]) Monatshefte f. Chem. 27, 831. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2320. — [7]) Hofmeisters Beiträge 8, 326. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2644. — [9]) Ibid. 39, 2942.

Besonders eingehendes Studium hat in dem letzten Jahre die Indolgruppe des Eiweißes, das Tryptophan, wiederum erfahren[1]). C. Neuberg[2]) hat die Darstellung verbessert und A. Ellinger[3]) die durch Eisenchlorid daraus von Hopkins erhaltene Verbindung als β-Indolaldehyd  charakterisiert. Ellinger hat diesen Aldehyd synthetisch erhalten aus Indol, dabei entsteht ein Zwischenprodukt, , das leicht in β-Chlorchinolin,  übergeht.

In ähnlicher Weise, wie hier der Indolfünfring in den Chinolinsechsring übergeht, muß man sich auch die Entstehung der Kynurensäure aus dem Tryptophan im Tierkörper vorstellen, daß nämlich die dreigliederige Seitenkette des Indolringes zu einer zweigliederigen oxydiert wird und das mit dem Carboxyl verbundene C-Atom (*) der Seitenkette sich bei der Schließung des Chinolinringes beteiligt



In ähnlicher Weise geht Skatol[4]) mit alkoholischem Kali und Chloroform in Chlormethylchinolin über, in dem das β-C-Atom des Pyrrolringes die γ-Stellung des Chinolinringes einnimmt, und das aus dem Chloroform stammende C- und Cl-Atom in die β-Stellung tritt.



E. G. Willcock und F. Gowland Hopkins[5]) haben gezeigt, daß dem Tryptophan im Stoffwechsel eine besondere Rolle zukommt: bei Mäusen, die nur mit Zeïn gefüttert waren, verlängert Tryptophangabe die Lebensdauer und das Wohlbefinden der Tiere, ein Effekt, den eine andere aromatische Säure, das Tyrosin, nicht hatte.

Den Gehalt verschiedener Eiweißkörper an Glutaminsäure haben Thomas B. Osborne und Ralph D. Gilbert[6]) bestimmt, im

---

[1]) Vgl. dieses Jahrb. 14, 244; 15, 234. — [2]) Charité-Annalen 30. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2515. — [4]) A. Ellinger und C. Flamand, ibid. 39, 4348. — [5]) Americ. Journ. of Physiol. 35, 88. — [6]) Ibid. 15, 333.

Gliadin fand sie sich bis zu 37,17 Proz., in pflanzlichen Eiweißstoffen meist mehr als in tierischen.

Die Affinitätsgrößen von Aminosäuren hat Ar. Kanitz[1]) studiert und gefunden, daß, wie das Eiweiß, auch dessen Spaltungsprodukte amphoter sind. Von den drei Diaminosäuren zeigt das Histidin am meisten die Eigenschaft, zugleich Base und Säure zu sein.

Physiologisch interessant endlich ist, daß nach den Untersuchungen von K. Willanen[2]) Glykokoll (wie Kreatin, Kreatinin und Adenin), bei Kaninchen verfüttert, in Rhodan übergehen kann, die Aminosäuren also als Quelle dieses Körpers in Betracht kommen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Caseïn hat Zd. H. Skraup[3]) in Gemeinschaft mit Ph. Hoernes ein Desamidocaseïn erhalten, dessen N-Gehalt wenig, dessen C-Gehalt erheblich geringer war als in der Muttersubstanz, drei Viertel des P waren ausgetreten, der S-Gehalt unverändert. Oxysäuren wurden bei der Hydrolyse nicht gefunden, die meisten Aminosäuren qualitativ und quantitativ unverändert, so daß deren Aminogruppe im Caseïnmolekül wohl gebunden vorhanden ist. Ausgenommen hiervon ist sicher das Lysin und Tyrosin, vielleicht auch das Arginin, bei denen eine Aminogruppe frei beweglich ist. Ähnliche Resultate erhielt derselbe Autor beim Desamidoglutin[4]).

Seine Studien zur Synthese von Polypeptiden hat E. Fischer[5]) fortgesetzt. Da über diese Versuche an anderer Stelle dieses Jahrbuches ausführlicher berichtet wird, sei hier nur erwähnt, daß er den Aufbau der optisch aktiven Polypeptide mit verschiedenen Aminosäuren vervollkommnete und die Kette derselben verlängerte, so daß er z. B. das Dodekapeptid aus 1 Leucin- und 11 Glykokollresten durch Verkuppelung von Bromisocapronyltetraglycylglycylchlorid mit Pentaglycylglycin erhielt. Der Verbindung kommt wahrscheinlich eine gerade fortlaufende Kette, also folgende Formel

$$C_4H_9.CH(NH_2)CO[NH.CH_2CO]_{10}NH.CH_2CO_2H$$

zu.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 476. — [2]) Biochem. Zeitschr. 1, 129. — [3]) Monatshefte f. Chem. 27, 63. — [4]) Monatshefte f. Chem. 27, 63. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 453 ff., 2893.

Verdauung und Verwertung von Eiweiß und seinen Spaltungsprodukten.

Die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes haben E. Abderhalden, K. Kautzsch und E. S. London[1]), in der Art untersucht, daß sie aus Fisteln den Darminhalt der einzelnen Darmabschnitte zur Untersuchung gewannen. Sie konnten mit modernen Methoden bestätigen, daß im Magen unter normalen Verhältnissen höchstens Spuren von Aminosäuren gebildet werden und erst im Duodenum der tiefere Abbau erfolgt. Da nur relativ geringe Mengen von Aminosäuren gefunden wurden, ist anzunehmen, daß diese im Momente des Entstehens resorbiert werden, diese Resorption findet aber nicht ausschließlich in den oberen Teilen des Dünndarms statt.

O. Cohnheim[2]) konnte feststellen, daß durch kombinierte Einwirkung von Pepsin und Erepsin innerhalb 20 bis 48 Stunden Eiweiß ebenso vollständig gespalten wird wie bei der Hydrolyse durch Säuren.

E. Abderhalden[3]) hat mit einer Anzahl von Mitarbeitern festgestellt, daß in den Organen von Pflanzen und von Tieren (bei Hunden mehr als bei Kaninchen) Fermente vorhanden sind, die proteolytisch wirken und Peptide zu spalten imstande sind, so daß der Abbau in den Geweben ähnlich, aber intensiver als im Darmkanal verlaufen kann. Versuche, aus Gemischen von je zwei Aminosäuren durch aktivierten Pankreassaft, Darmsaft oder Organpreßsäfte die entsprechenden Peptide zu synthetisieren, verliefen aber vollkommen negativ. Leucylleucin und Leucylglycin, per os gereicht, werden zu Harnstoff umgebildet, während nach racemischem Leucin reichlich d-Leucin im Harn erschien.

Auch M. Plaut und H. Reese[4]), ebenso A. Schittenhelm und A. Katzenstein[5]) sahen nach Verfütterung von Alanin im Harn l-Alanin auftreten.

Einen Abbau der Eiweißkörper in der Leber konnte G. Toepfer[6]) dann beobachten, wenn gleichzeitig der Darm durchblutet oder die Nieren exstirpiert wurden. Wurde die Leber mit Wittepepton durchblutet, so zeigte sich eine geringe Vermehrung des koagulablen Eiweißes.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 549; E. S. London, ibid. 47, 368. — [2]) Ibid. 49, 64. — [3]) Abderhalden mit Y. Teruuchi, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 159; mit F. Samuely, ibid. 47, 346; mit B. Batkin, ibid. 47, 391; mit A. Hunter, ibid. 48, 537; mit K. Kautzsch, ibid. 48, 557; mit Y. Teruuchi, ibid. 47, 466 und 49, 1; mit A. Schittenhelm, ibid. 49, 26; mit P. Rona, ibid. 49, 31. — [4]) Hofmeisters Beiträge 7, 425. — [5]) Zeitschr. f. exper. Pathol. u. Therap. 2, 560. — [6]) Ibid. 3, 45.

Den Abbau des Cholins hat H. v. Hoesslin[1]) untersucht, er fand, daß ein großer Teil des N-Methyls in Ameisensäure übergehen kann (71,8 Proz.), einmal wurde auch Glyoxylsäure mit Sicherheit nachgewiesen, nach den Erfahrungen von Eppinger[2]) ist daher daran zu denken, daß der Cholinzerfall eine Quelle der normalen und pathologischen Oxalsäureausscheidung bildet.

Eine besonders eingehende Bearbeitung hat im letzten Jahre die Ausscheidung des Kreatins und Kreatinins erfahren: Dabei ergab sich aus den Untersuchungen von W. Koch[3]), daß die ausgeschiedenen Kreatininmengen beim Menschen (pro Kilogramm und Tag 26 bis 30 mg) und beim Hund (24 bis 26 mg) bemerkenswert konstant sind. Aus den Untersuchungen von O. Folin[4]) und von C. J. C. van Hoogenhuyze und H. Verploegh[5]) geht hervor, daß die Kreatininausscheidung vermehrt ist, wenn der Körper gezwungen wird, auf Kosten des eigenen Gewebes zu leben. Sie bildet also gewissermaßen einen Ausdruck für die Größe des am Stoffwechsel beteiligten Gewebes[6]). Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, daß M. Jaffé nachgewiesen hat, daß Glykocyamin (Guanidinessigsäure) im Organismus des Kaninchens durch Anlagerung von Methyl in Kreatin umgewandelt wird.

Zur Frage der Eiweißsynthese im tierischen Körper ist es von Wichtigkeit, daß H. Lüthje[7]) gezeigt hat, daß mit nur abiureten Spaltungsprodukten des Eiweißes bei Hunden N-Retentionen zu erzielen sind, wenn gleichzeitig große Mengen von Kohlenhydraten verabreicht werden, nicht aber, wenn daneben nur Fett verabreicht wird. Da sich solche Retentionen auch erzielen lassen, wenn nur Glykokoll und Asparagin allein gleichzeitig mit großen Mengen Kohlenhydraten (nicht aber mit Fett) dargereicht werden, so sind sie wohl nur der Ausdruck für die engen Beziehungen (vielleicht Bildung von Aminozuckern) zwischen gewissen N-haltigen Stoffwechselendprodukten und den Kohlenhydraten. Nach V. Henriques und C. Hansen[8]) hatten bei Ratten die Säurespaltungsprodukte der Albumine und ebenso die Protamine eine deutliche stickstoffersparende Wirkung. E. Abderhalden und P. Rona[9]) konnten bei Stoffwechselversuchen an erwachsenen Hunden mit einem Aminosäurengemisch weder einen Teil des Nahrungseiweißes ersetzen noch Eiweiß sparen. Der N der Amidosäuren erschien aber im Harn als Harnstoff.

---

[1]) Hofmeisters Beiträge 8, 27. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 238. — [3]) Amer. Journ. of Physiol. 15, 15. — [4]) Ibid. 13, 177. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 415. — [6]) O. E. Closson, Amer. Journ. of Physiol. 16, 252. — [7]) Pflügers Arch. 113, 547. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 113. — [9]) Ibid. 47, 397.

Kohlenhydrate und deren Enzyme.

Auf eine neue Gruppe von stickstoffhaltigen Kohlenhydraten hat Th. R. Offer[1]) die Aufmerksamkeit gelenkt, er hat aus Pferdeleber ein Kohlenhydrat isoliert, das erst nach Kochen mit starker Salzsäure Fehlingsche Lösung reduziert, aber die charakteristischen Pentosenreaktionen in sehr ausgesprochenem Maße gibt; er faßt es als Dipentosamin auf. In einem anderen als Barytsalz isolierten Körper von der Formel $C_{14}H_{22}N_2O_9Ba$ liegt vielleicht das Salz eines diacetylierten Dipentosamins vor.

Das von Araki untersuchte Chitosan, dem dieser Forscher die Formel $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ zugesprochen hatte, enthält nach neueren Untersuchungen von O. v. Fürth und M. Russo[2]) auf 2 N-Atome 13 C-, 26 H- und 14 O-Atome und entspricht einem Vielfachen des von Araki angenommenen Molekulargewichtes; durch Säurespaltung erhält man 25 Proz. Essigsäure und 60 Proz. Glykosamin, so daß neben den vollständig acetylierten Glykosaminkomplexen noch eine kohlenstoffärmere acetylierte Stickstoffverbindung im Molekül vorzukommen scheint.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Glykogens haben F. Bottazzi und G. d'Errico[3]) untersucht, aus den Gefrierpunktserniedrigungen würden sich für das Molekulargewicht Werte von 1320 bis 4780 ergeben. Nach Untersuchungen von K. Agadschanianz[4]) kann man aus Muskeln mit absoluter Sicherheit (aus der Leber weniger sicher) das Glykogen entfernen, wenn man Kaninchen nach eintägigem Hungern pro Kilogramm 1 mg Adrenalin intraperitoneal injiziert. Den postmortalen Glykogenschwund in den Muskeln hat F. Kisch[5]) in seiner Abhängigkeit von physiologischen Bedingungen untersucht.

Auch das vor 20 Jahren von Drechsel in der Leber entdeckte Jecorrin ist im Berichtsjahre wieder von verschiedenen Autoren, J. Meinertz[6]), M. Siegfried und H. Mark[7]), Waldvogel und Tintemann[8]), Paul Mayer[9]) bearbeitet worden. Die genannte Verbindung ist danach indes nicht als einheitliche chemische Substanz anzusehen und auch vom „Lecithinzucker" deutlich verschieden.

Als ein Verbindungsglied zwischen Kohlenhydraten und Eiweißkörpern sehen A. R. Mandel und Gr. Lusk[10]) die Milchsäure an. Wie sie aus Eiweißkörpern leicht entsteht (auch J. Mochi-

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 8, 399. — [2]) Ibid., S. 163. — [3]) Pflügers Arch. 115, 359. — [4]) Biochem. Zeitschr. 2, 148; vgl. auch Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. 142, 1165. — [5]) Hofmeisters Beitr. 8, 210. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 376. — [7]) Ibid., S. 492. — [8]) Ibid. 47, 129. — [9]) Biochem. Zeitschr. 1, 81. — [10]) Amer. Journ. of Physiol. 16, 129.

zuki und R. Arima[1]) sahen sie in großer Menge bei der Autolyse von Stierhoden auftreten) und mit den Eiweißkörpern durch das Alanin verknüpft ist, so kann sie sich auch leicht aus Traubenzucker und Glykogen bilden und auch umgekehrt die Entstehung dieser Verbindungen veranlassen.

Das in den Eiweißkörpern enthaltene Kohlenhydrat, das Glucosamin, schien nach den bisherigen Untersuchungen schwer resorbierbar zu sein. J. Forschbach[2]) hat daher auf Veranlassung des Referenten den Glykosaminkohlensäureester dargestellt, $C_6H_{11}O_5 . NH . CO . OC_2H_5$, der die physiologisch wichtige, auch in den Eiweißkörpern vorkommende NH.CO-Bindung enthält. Dieser Körper wird in der Tat vom Organismus, auch vom pankreasdiabetischen Tier verbrannt. Das Glucosamin kommt also für die Entstehung von Zucker im Organismus nicht in Betracht[3]).

E. Liefmann und R. Stern[4]) fanden als Normalwerte für den Zuckergehalt des Blutes 0,065 bis 0,105 Proz., im Mittel 0,086 Proz., für die Glykosurie ist nach ihnen Hyperglykämie Vorbedingung, aber nicht ausreichende Ursache.

Die Umwandlung der Kohlenhydrate in Fette scheint nach Versuchen von G. Rosenfeld[5]) nicht in inneren Organen vor sich zu gehen, sondern im Unterhautgewebe, also an der Stelle, wo Fett auch abgelagert wird.

Fette, Cholesterin, Lecithin.

Das optische Verhalten der wichtigsten Fette des Tierreiches hat M. A. Rakusin[6]) untersucht. Nach ihm scheinen die meisten tierischen Fette inaktiv zu sein, nur die Lebertrane sind vorwiegend links-, Lanolin stark rechtsdrehend. Dagegen fand C. Neuberg[7]) die Fettsäurenfraktion von der Essigsäure bis zur Capronsäure, namentlich die mit 5 und 6 C-Atomen, die er aus gefaultem Caseïn oder Leim erhielt, stark rechtsdrehend. Für die Entstehung optisch-aktiver Fettsäuren kommt ihr Ursprung durch Desamidierung aus den optisch aktiven Umwandlungsprodukten des Eiweißes in Betracht. Auch aus bromiertem synthetischen Trioleïn erhielt er durch Lipasewirkung optisch aktive Produkte. Es können also auch aus inaktiven Fetten infolge langsamer Oxydation und asymmetrischer

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 108. — [2]) Hofmeisters Beitr. 8, 313. — [3]) Über das Verhalten der Aminosäuren beim Phloridzindiabetes vgl. K. Glaessner, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1451. — [4]) Biochem. Zeitschr. 1, 299. — [5]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 692. — [6]) Chem.-Ztg. 30, 1247. — [7]) Biochem. Zeitschr. 1, 368.

Spaltung durch belebte oder leblose Fermente optisch aktive Radikale entstehen.

Den Abbau der Fettsäuren haben J. Baer und L. Blum[1]) am diabetischen Organismus studiert: sie erhielten Oxybuttersäure aus Isovaleriansäure (β-Methylbuttersäure), Äthylmethylessigsäure und Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, dagegen aus Isobuttersäure: Milchsäure. Letztere entsteht also, wie die Oxybuttersäure aus Isovaleriansäure durch Abspaltung der einen CH_3-Gruppe und Eintritt einer OH-Gruppe an ihre Stelle. Die Fettsäuren mit einer geraden Reihe von 4 C-Atomen, nicht die mit 3 und 5 C-Atomen, gehen also im diabetischen Organismus, besonders wenn sie in β-Stellung substituiert sind, in β-Oxybuttersäure über.

Cholesterin, das nach M. Christine Trebb[2]) frei, nicht als Ester im Gehirn vorkommt und dessen Darstellung O. Rosenheim[3]) modifiziert hat, verändert sich, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, nach E. Schulze und E. Winterstein[4]) nur, wenn Sauerstoff zugegen ist, nicht in einer CO_2-Atmosphäre. Per os eingeführt wird es, nach H. Přibram[5]), leicht resorbiert und tritt im Blute (Serum) in vermehrter Menge auf. Die Erforschung seiner Konstitution ist von O. Diels und E. Abderhalden[6]), C. Neuberg[7]), J. Mauthner[8]), namentlich aber A. Windaus[9]), erfolgreich gefördert worden.

Lecithin wird nach den Untersuchungen von C. Schumow-Simanowski und N. Sieber[10]) durch Magen- und Pankreassteapsin und durch pflanzliche Fermente, nicht aber durch Fermente des Blutes gespalten. Paul Mayer[11]) hat die Spaltung durch Lipase genauer studiert, er fand, daß das r-Lecithin in der Weise zerfällt, daß die l-Komponente nicht angegriffen wird (diese konnte daher genauer untersucht werden), daß die natürliche d-Form aber dabei in Fettsäuren und d-Glycerinphosphorsäure zerfällt.

Die pflanzlichen Lecithine sind von E. Winterstein und O. Hiestand[12]) untersucht worden, es ergab sich für die aus verschiedenen Pflanzenarten dargestellten Präparate ein wechselnder Gehalt an Zucker, das aus Cerealien enthielt Galaktose, d-Glucose, eine Pentose und eine Methyl-Pentose. Der P-haltige Komplex in den „Lecithinpräparaten" ist nicht immer Lecithin, sie müssen daher als „Phosphatide" bezeichnet werden.

---

[1]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **55**, 89 und **56**, 92. — [2]) Journ. of Physiol. **34**, 106. In der Epidermis fand E. Salkowski Palmitinsäurecholesterinester (Arbeiten aus dem pathol. Institut Berlin). — [3]) Journ. of Physiol. **34**, 104. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **48**, 546. — [5]) Biochem. Zeitschr. **1**, 413. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 884, 1371. — [7]) Ibid. **39**, 1155. — [8]) Monatsh. f. Chem. **27**, 305. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2249; daselbst auch übersichtliche „schematische Strukturformeln". — [10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **49**, 50. — [11]) Biochem. Zeitschr. **1**, 39. — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **47**, 496; vgl. auch L. Marchlewski, ibid. **48**, 180.

Das Protagon ist nach E. R. Posner und W. J. Gies[1]) kein einheitlicher Körper, und nach Th. Panzer[2]) das, was die Histologen „Protagon der Niere" nennen, ein N-, P-, S-freier Körper, wahrscheinlich ein Cholesterinester einer ungesättigten Fettsäure. Auch das Sphingosin ist nach H. Thierfelder und F. Kitagawa[3]) kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge, doch gelang es diesen Forschern, als Spaltungsprodukt des Cerebrons eine neue Base $C_{19}H_{39}NO_3$ zu isolieren.

Blut.

Die Fähigkeit des Blutes, Säuren zu neutralisieren, kommt wie dem Serum auch den roten Blutkörperchen zu, sie beruht nicht nur auf in diesen vorhandenem Alkali, sondern auf den Eigenschaften der Eiweißkörper[4]). Auch mit Hilfe elektrischer Methoden haben neuerdings E. Abel und O. v. Fürth[5]) ein beträchtliches Alkalibindungsvermögen des Oxyhämoglobins konstatiert. Hämoglobin in reinem Wasser gelöst, besitzt eine $H^{\cdot}$-Konzentration von $0{,}74 \,.\, 10^{-7}$, ist also praktisch neutral. Bei wachsendem Zusatz von NaOH wird die von 1 g Blutfarbstoff gebundene Menge konstant, unter der Annahme eines Molekulargewichtes von 16670 würden auf 1 g-Mol. Hämoglobin 850 g = 21 g-Mol. NaOH in maximo kommen.

Die Bildungsweise des Methämoglobins hat A. Babel[6]) untersucht, indem er für eine Reihe einfacher, analog konstituierter Körper von verschiedener Funktion die untere Grenze der zur Methämoglobinbildung nötigen Menge ermittelte. Es kann sich bei dem Prozeß weder um einen katalytischen, noch um einen Oxydations- (O_2 wirkt der Methämoglobinbildung entgegen) oder Reduktionsprozeß handeln, sondern nur um eine molekulare Umlagerung. Diese ist vielleicht ähnlich der durch dieselben Stoffe bewirkten Abtötung des Protoplasmas.

W. Küster[7]) hat seine trefflichen Untersuchungen über die Konstitution der Hämatinsäuren und des Hämopyrrols fortgesetzt, letzteres haben L. Marchlewski und J. Buraczewski[8]) mit dem synthetischen Methyl-n-propylpyrrol weiter durch das Verhalten gegen Diazoniumverbindungen zu identifizieren gesucht.

[1]) Journ. of biol. chem. 1, 59. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 529. — [3]) Ibid., S. 80; 49, 286. — [4]) Neuerdings wieder bestätigt von C. v. Rzentowski, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. 55, 47. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 349. — [6]) Arch. scienc. phys. nat. Genève 22, 146, 216; Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1009, 1846. — [7]) Liebigs Ann. d. Chem. 345, 1; 346, 1. Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 229. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 331.

Für das Globulin des Blutserums hat W. Huiskamp[1]) gezeigt, daß es sich durch Essigsäure leicht in zwei Fraktionen zerlegen läßt; die eine fällt bei der Neutralisation oder bei schwachem Ansäuren des Blutserums aus, die andere erst bei Zusatz von ziemlich viel überschüssiger Essigsäure. Beide Fraktionen ließen jedoch bisher in ihrer Zusammensetzung keine Unterschiede erkennen.

Von anderen Stoffen, die im Blutserum bzw. Blutplasma vorkommen, seien erwähnt: ein Nucleoproteïd, das G. Liebermeister[2]) untersucht hat, und das mit den Leukocyten in Beziehung zu stehen scheint, Albumosen, die nach Fr. Kraus[3]) zu den normalen Bestandteilen des Hundeblutes gehören, und Glycerin, das nach Fr. Tangl und St. Weiser[4]) in freier Form regelmäßig zu nicht ganz 0,1 pro Liter im Pferdeblutplasma vorkommt.

Die Frage nach dem sogenannten Reststickstoff, d. h. nach den nicht eiweißartigen N-haltigen Substanzen des Blutes, ist von C. Neuberg und H. Strauss[5]) gefördert worden. Sie fanden bei verschiedenen Nephritisfällen 1,5 Promille Glykokoll im Blutserum, ebenso bei nephrektomierten Kaninchen, während bei Eklampsie, Herzfehler und Pleuritis die Untersuchungen negativ ausfielen.

Im Anschluß daran mag erwähnt werden, daß im Blute der Selachier nach Baglioni[6]) regelmäßig Harnstoff vorkommt.

Der OH′-Ionengehalt des Blutes ist bekanntlich so gering, daß das Blut fast als neutrale Flüssigkeit anzusehen ist. Nach H. Benedict[7]) gilt das auch für das Diabetikerblut; ein Absinken des OH˙-Gehaltes kann beim Coma diabeticum vorkommen, doch bewegen sich die Werte hart an der Grenze der neutralen Reaktion.

In dem Blute eines Gastropoden (Sycotypus canaliculatus) haben Laf. B. Mendel und Har. C. Bradley[8]) einen interessanten Eiweißkörper entdeckt, den sie „Hämosycotypin“ nennen, sie fanden nämlich in seiner Asche 0,474 Proz. Kupfer und 0,305 Proz. Zink.

Die Blutmenge, zu deren Bestimmung K. Kottmann[9]) einen neuen Apparat konstruiert hat, ist nach H. P. T. Oerum[10]) abhängig von der Belichtung. Dunkelheit kann im Laufe von 1 bis 2 Monaten die Blutmenge bis auf die Hälfte herabsetzen; auch Tiere, die im Dunkel oder im roten Licht geboren sind, haben bei größerem Gewicht eine Blutmenge von etwa der Hälfte der normalen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 394. — [2]) Hofmeisters Beitr. 8, 439. — [3]) Zeitschr. f. exper. Pathol. und Ther. 3, 52. — [4]) Pflügers Arch. 115, 152. — [5]) Berl. klin. Wochenschr. Nr. 9. — [6]) Centralbl. f. Physiol. 20, 105. — [7]) Pflügers Arch. 115, 106. — [8]) Amer. Journ. of Physiol. 17, 167. — [9]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. 54, 356. — [10]) Pflügers Arch. 114, 1.

Aderlässe bewirken bei Kaninchen nach H. v. Hoesslin[1]) neben einer Abnahme des Gesamt-N im Serum ein ziemlich gleichmäßiges Ansteigen des NaCl-Gehaltes und der Gefrierpunktserniedrigung. Während bei gesunden Kaninchen der Reststickstoff relativ und absolut abnimmt, ist dagegen bei nierenkranken Tieren eine relative und absolute Zunahme zu konstatieren.

Die bekannte Tatsache, daß Leichenblut schlecht gerinnt, beruht nach P. Morawitz[2]) darauf, daß in ihm wie bei dem Blut phosphorvergifteter Tiere das Fibrinogen durch Fibrinolyse schnell verändert wird.

Proteolytische Fermentwirkungen an Leukocyten haben Ed. Müller und G. Jochmann[3]) studiert, die Guajakblutprobe beruht nach C. E. Carlson[4]) darauf, daß eine im Blut vorkommende organische Verbindung an das Terpentin molekular gebundene OH-Gruppen (nicht Ozon) aufnimmt, damit eine labile Verbindung bildet, die dann fast augenblicklich das OH an die Guajaktinktur abgibt.

Leber und Galle.

Die Synthese der Glykocholsäure und Taurocholsäure aus Cholsäure ist S. Bondi und E. Müller[5]) auf folgendem Wege gelungen:

$$\underset{\text{Cholsäureester}}{C_{23}H_{39}O_3COOC_2H_5} \xrightarrow{N_2H_4} \underset{\text{Hydrazid}}{C_{23}H_{39}O_3CONHNH_2}$$

$$\xrightarrow{HNO_2} \underset{\text{Azid}}{C_{23}H_{39}O_3CON_3} \begin{cases} \xrightarrow{NH_2CH_2COOH + NaOH} \underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{23}H_{39}O_3CONHCH_2COONa} \\ \xrightarrow[NH_2(CH_2)_2SO_3H + NaOH]{} \underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{23}H_{39}O_3CONHCH_2CH_2SO_3Na} \end{cases}$$

Da nun, wie neuerdings wieder O. v. Fürth und J. Schütz[6]) eingehend gezeigt haben, die enorme Verstärkung (auf das 14fache) der Pankreassteapsinwirkung durch Galle auf der Cholsäurekomponente der Gallensäuren beruht, ist es eine sehr erwünschte Ergänzung, daß R. Magnus[7]) auch für die synthetische Gallensäure dieselbe Wirkung zeigen konnte, ebenso, daß sie wesentlich sich nur auf die Fettspaltung bezieht.

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 8, 431. — [2]) Ibid., S. 1. — [3]) Münchener Med. Wochenschr. 53, 1393, 1507, 1552. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 69. — [5]) Ibid. 47, 499. — [6]) Hofmeisters Beitr. 9, 28; Centralbl. f. Physiol. 20, 41. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 376.

G. Embden hat im Verein mit F. Kalberlah, H. Salomon und Fr. Schmidt[1]) gefunden, daß bei der Durchblutung von Lebern sich Aceton bildet, namentlich wenn Leucin, Isovaleriansäure und aromatische Substanzen, deren Benzolring im Tierkörper zerstörbar ist (Tyrosin, Phenylalanin, Homogentisinsäure), dem Blute zugesetzt werden. Er schließt daraus: der Abbau der aliphatischen Monaminocarbonsäuren geschieht in der Weise, daß sie unter CO_2-Abspaltung und Desamidierung in Substanzen mit einem C weniger übergehen, wahrscheinlich in die entsprechenden Fettsäuren. Nach der Umwandlung in Fettsäuren werden sie unter Oxydation am β-Kohlenstoffatom abgebaut. Dieselben Substanzen, deren Benzolring im Organismus der Normalen verbrennlich ist, bilden bei der Alkaptonurie Homogentisinsäure und bei der künstlichen Zirkulation der Leber Aceton; letzteres ist hier als Spaltungsprodukt des aromatischen Kerns anzusehen.

Die Autolyse der Leber wird nach A. von Drjewezki[2]) durch Alkalien verzögert oder gehemmt; aus den vergleichenden N-, P- und S-Analysen, die J. Wohlgemuth[3]) angestellt hat, geht hervor, daß bei der Autolyse das Kerneiweiß bei weitem nicht in dem Maße zerfällt als das Eiweiß des Zellleibes.

Unsere Kenntnis der Gallenfarbstoffe hat W. Küster[4]) durch eingehendes Studium der Bilirubine und des Choleprasins wesentlich gefördert.

Milch, Muskeln, Nerven, Nebenniere.

Die Frage nach der Identität der Caseïne verschiedener Milcharten ist von E. Abderhalden und A. Schittenhelm[5]) mit Hilfe der Estermethode studiert worden. Sie fanden bezüglich Kuh- und Ziegenmilchcaseïns eine weitgehende Ähnlichkeit der Zusammensetzung. Da auch der Tyrosingehalt des Caseïns aus Frauenmilch dem Gehalt der beiden anderen Caseïnsorten nahe steht, spricht das für eine biologische Gleichwertigkeit der untersuchten Caseïnsorten.

Die chemische Zusammensetzung des Colostrums und namentlich von dessen Eiweißstoffen haben E. Winterstein und E. Strickler[6]), den Phosphor- und Calciumgehalt der menschlichen Milch A. W. Sikes[7]) untersucht.

Bezüglich der im Vorjahr[8]) erwähnten Basen des Fleischextraktes sei erwähnt, daß R. Krimberg[9]) nachgewiesen hat,

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 8, 121, 129. — [2]) Biochem. Zeitschr. 1, 229. — [3]) Ibid., S. 161. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 294. — [5]) Ibid., S. 458. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 58. — [7]) Journ. of Physiol. 34, 464. — [8]) Dieses Jahrb. XV, S. 246. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 412.

daß Carnosin, Carnitin und **Methylguanidin** im tierischen Muskel schon intra vitam vorhanden sind, daß **Ignotin** mit Carnosin nach W. **Gulewitsch**[1]) identisch zu sein scheint[2]), und daß nach den Untersuchungen von F. **Kutscher**[3]) dem Novain folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH)_2.$$

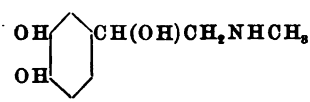
Bezüglich der **Mengenverhältnisse der Muskeleiweißkörper** fand P. **Saxl**[4]), daß der quergestreifte Muskel zu etwa sieben Achtel, das Herz nur zu ein Drittel, die glatte Muskulatur zu ein Viertel des Gesamteiweißbestandes aus Plasmaproteïden besteht; von den letzteren entfallen ein Fünftel auf Myosin, vier Fünftel auf Myogen.

Die **elektrischen Organe** von **Torpedo ocellata** entsprechen nach S. **Baglioni**[5]) nicht den Muskeln dieses Tieres, sondern erinnern durch ihren Wasserreichtum, ihre Eiweißarmut, ihren Gehalt an Alkalisalzen mehr an deren Blut.

Bekanntlich gehört das **Zentralnervensystem** zu den Organen, die auch bei sehr lang dauerndem Hunger ihre Zusammensetzung nicht ändern. Nach den Analysen von W. **Koch** und W. H. **Goodson**[6]) gilt dasselbe auch für das Nervengewebe sowohl bei dessen pathologischer wie experimenteller **Degeneration**.

Für die **wirksame Substanz der Nebennieren**, die er mit dem Namen „Epinephrin" bezeichnet, hält J. J. **Abel** (mit R. de M. **Traveau**[7]) an der Formel $2(C_{10}H_{13}NO_3.{}^1/_2H_2O)$ fest, er erhielt als Zersetzungsprodukte Ammoniak, Methylamin, Methylhydrazin, Skatol, Vanillin und Protokatechualdehyd; auf seine Ansichten über die Konstitution des Körpers braucht hier wohl nur verwiesen zu werden, da die Frage inzwischen auf zweierlei Wegen erledigt ist.

Der im allgemeinen „**Adrenalin**" genannte wirksame Körper der Nebennieren entspricht nach E. **Friedmann**[8]) der Formel

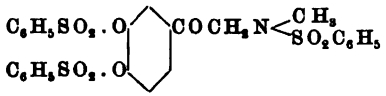


Den Beweis lieferte er in folgender **Weise**: er konnte das Tribenzolsulfoprodukt des Adrenalins mit Chromsäure zu einem Tri-

---

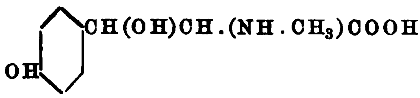
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 471; 50, 203. — [2]) Von F. **Kutscher** (ibid. 50, 448) geleugnet. — [3]) Ibid. 49, 47. Über die physiologische Wirkung dieser Basen: Pflügers Arch. 114, 553. — [4]) Hofmeisters Beitr. 9, 1. — [5]) Ibid. 8, 456. — [6]) Amer. Journ. of Physiol. 15, 272. — [7]) Journ. of biolog. Chem. 1, 1. — [8]) Hofmeisters Beitr. 8, 95.

benzolsulfoadrenalon oxydieren, diesem Körper, einem Keton, kommt sicher die Formel



zu, denn aus Chloracetobrenzkatechin und Methylamin ließ sich das Adrenalon darstellen, dessen Tribenzolsulfoprodukt mit dem aus den Nebennieren gewonnenen Produkt in jeder Beziehung, auch kristallographisch, identisch war. Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning scheint es inzwischen gelungen zu sein, einen Körper von der obigen Konstitutionsformel darzustellen und dessen Identität mit Adrenalin zu zeigen.

Während E. Friedmann als Muttersubstanz des Adrenalins ein Oxyphenylserin oder ein Oxyphenylmethylserin



in den Eiweißkörpern annimmt, gibt Walter L. Halle[1]) an, schon durch Digestion von Tyrosin mit frischem Ochsen- bzw. Schweinenebennierenbrei Adrenalin erhalten zu haben.

Harn.

Acetonurie beobachteten Helen Baldwin[2]) in fast 60 Proz. der Fälle nach Äther- und Chloroformnarkose, A. Baumgarten und H. Popper[3]) bei Blutungen (Extrauterinschwangerschaft) in die Bauchhöhle; letztere konnten sie auch künstlich hervorrufen, wenn sie die Ammonsalze der Isovaleriansäure und Buttersäure intraperitoneal (nicht intravenös) Hunden injizierten.

Der im Harn bei Pentosurie ausgeschiedene Zucker, nach O. und R. Adler[4]) inaktive Arabinose, hat nach S. Mancini[5]) nichts mit der Organpentose (l-Xylose) zu tun, die konstitutionelle Pentosurie ist jedenfalls nach F. Blum[6]) von der Ernährung unabhängig und nur eine Anomalie des intermediären Stoffwechsels. Von Interesse ist es, daß F. Rosenberger[7]) aus dem Harn eines Patienten einen Zucker isoliert hat, der nach den Analysen des Osazons als Heptose anzusehen und vermutlich mit der Laiose identisch ist.

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 8, 276. — [2]) Journ. of Biolog. Chem. 1, 239. — [3]) Wien. klin. Wochenschr. 19, 334; Centralbl. f. Physiol. 20, 377. — [4]) Pflügers Arch. 110, 625. — [5]) Arch. d. Farmacol. sperim. 5, 309, 337. — [6]) Zeitschr. f. klin. Med. 59, 244. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 202.

Das von E. Fischer eingeführte Verfahren zum Nachweis der Aminosäuren mittels β-Naphtalinsulfochlorid ist bei der Bedeutung dieser Eiweißspaltungsprodukte vielfach auf den Harn angewandt worden. Nach den im wesentlichen übereinstimmenden Versuchen von G. Embden, M. Plaut und H. Reese[1]), G. Forssner[2]), E. Abderhalden und A. Schittenhelm[3]) und F. Samuely[4]) ist nur Glykokoll als normaler Harnbestandteil anzusehen, was auch J. Wohlgemuth und C. Neuberg[5]) mittels der Naphtylisocyanatmethode bestätigt haben. Einmal haben H. Rietschel und L. Langstein[6]) bei der Lösung einer krupösen Pneumonie eines Kindes Leucin aus dem Harn isoliert. Das früher behauptete vermehrte Vorkommen von Glykokoll bei Gichtkranken wird von A. Lipstein[7]) und J. Wohlgemuth[8]) bestritten. Für den normalen Menschen- und Hundeorganismus ergibt sich aus den Versuchen von E. Reiss[9]), daß die im Körper selbst vorkommenden aktiven Aminosäuren von diesem weit besser verbrannt werden als die entsprechenden Racemkörper bzw. die im Organismus abgespaltenen unnatürlichen Spiegelbildisomeren.

Von toxischen Basen im Harn hat F. Kutscher[10]) mit Lohmann und W. Achelis unter anderen Methylguanidin, Dimethylguanidin, eine Base $C_{19}H_{28}N_3O_3$ „Gynesin" und eine andere Kynosin $C_{13}H_{26}N_4O_4$ isoliert.

Von Interesse ist es, daß es J. Wohlgemuth[11]) gelungen ist, bei Überschwemmung des Organismus mit Lysol nicht nur eine gewaltige Produktion von Glykuronsäure anzuregen, sondern alle präformierte Schwefelsäure aus dem Harn zum Verschwinden zu bringen, so daß nur gepaarte Schwefelsäuren ausgeschieden wurden.

Fermente.

Aus der überaus großen Zahl der in dieses Kapitel gehörenden Arbeiten seien zunächst nur einige mit allgemeinen Ergebnissen erwähnt. H. Reichel und K. Spiro[12]) haben gezeigt, daß das Labferment zwar bei seiner Wirkung an Wirksamkeit einbüßt, daß dieser Verlust aber auf eine Verteilung des Ferments zwischen Käse und Molke zu beziehen und entsprechend der einfachen

[1]) Hofmeisters Beitr. 7, 411, 425. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 15. — [3]) Ibid., S. 339. — [4]) Ibid., S. 376. — [5]) Med. Klin. 1906, Nr. 6. — [6]) Biochem. Zeitschr. 1, 75. — [7]) Hofmeisters Beitr. 7, 527. — [8]) Biochem. Zeitschr. 1, 332. — [9]) Hofmeisters Beitr. 8, 332. — [10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 1, 422; 49, 81, 88; 50, 10. — [11]) Berl. klin. Wochenschr. 43, 508. — [12]) Hofmeisters Beitr. 5, 68; 7, 479.

Formel $v = KMR$ (v die verlorene, R die wiedergefundene Labmenge, M die Milchmenge, K eine Konstante) durch den Verteilungssatz in seiner einfachen Form erklärt wird. Zugesetzte Stoffe beeinflussen die Verteilung in erheblichem Maße.

C. H. Neilson[1]) hat einen weiteren Beweis der Ähnlichkeit zwischen Katalyse und Enzymwirkung zu bringen gesucht, indem er den Einfluß von Platinschwarz auf Salicin und Amygdalin untersuchte.

M. Bodenstein und Dietz[2]) haben die fermentative Bildung und Verseifung von Estern an dem System Amylalkohol + Buttersäure $\rightleftarrows$ Amylbutyrat untersucht, und zwar das Gleichgewicht wie die Geschwindigkeiten der beiden inversen Reaktionen unter dem katalytischen Einfluß von Pankreasgewebe. In reinem Amylalkohol geht die Esterbildung praktisch vollständig vor sich, bei höherem Wassergehalt stellt sich jedoch ein von beiden Seiten zu erreichender Gleichgewichtszustand ein, der eine gute Massenwirkungskonstante zeigt. Für die Esterbildung ist auch der Theorie entsprechend die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Anfangskonzentration, für die Verseifung jedoch nicht. Doch gelingt es, die Versuche mit der Theorie in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß die Verteilung des Esters zwischen Ferment und Lösung nicht nach dem einfachen Verteilungssatz erfolgt, sondern nach der Gleichung $C_{\text{Ferment}} = \alpha C^{1/2}_{\text{Lösung}}$.

Franz Tangl[3]) hat die Wämetönung von Enzymreaktionen bestimmt, speziell die der fermentativen Eiweißspaltungen, indem er mit der kalorischen Bombe vor und nach der Enzymwirkung den Gehalt an chemischer Energie bestimmte. Er fand so mit R. v. Lengyel[4]) und P. Hári[5]), daß die Wärmetönung bei der Pepsin- und Trypsinverdauung = Null ist.

V. Henri[6]) hat die Bedingungen der im Zellinnern wirkenden Fermente nachzuahmen gesucht, indem er Invertin in erstarrende Gelatine brachte. Dabei ergab sich, daß die Inversionsgeschwindigkeit fast proportional zur Konzentration der Saccharoselösung ist, die Temperatur aber auf die Schnelligkeit der Wirkung des eingehüllten Ferments viel weniger Einfluß als auf die der frei in der Flüssigkeit befindlichen zeigt. Für die in Organflüssigkeiten gelösten Fermente ist also die Konzentration der durch Fermente angreifbaren Stoffe von geringer, für endozelluläre Fermente aber von großer Bedeutung. Man ersieht daraus, wie wichtig die Art der Verteilung des Ferments für seine Wirkungsweise ist.

---

[1]) Amer. Journ. of Physiol. **15**, 148. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 605. Zu denselben Ergebnissen kam auch H. Pottevin, Bull. Soc. Chim. Paris **35**, 993, und namentlich A. E. Taylor, Journ. of Biol. Chim. **2**, 87. — [3]) Pflügers Arch. **115**, 1. — [4]) Ibid., S. 7. — [5]) Ibid., S. 11. — [6]) Compt. rend. **142**, 97.

Für das fettspaltende Ferment des Pankreas hat A. Kanitz[1]) gefunden und ebenso aus älteren Arbeiten berechnet, daß zwischen umgesetzter Menge (ϑ) und Spaltungszeit (x) die einfache Beziehung besteht: $K = \frac{x}{\sqrt{\vartheta}}$; dies Resultat ist überraschend, da nach den Lehren der allgemeinen Chemie vielmehr die Beziehung $K = \frac{x}{\vartheta}$ zu erwarten gewesen wäre.

Von Interesse ist, daß die Spaltung des Leucinesters durch Pankreasferment, die O. Warburg[2]) studierte, asymmetrisch verläuft, aus dem inaktiven Ester entsteht d-Leucin.

C. Delezenne, H. Mouton und E. Pozerski[3]) haben für einige durch Papaïn hervorgerufene Proteolysen folgendes eigentümliche Verhalten festgestellt. Die Verdauung von angesäuertem rohem Eiereiweiß oder Blutserum findet nur in dem kurzen Zeitintervall statt, das nötig ist, um die Temperatur von 40° auf 100° zu erhöhen, dabei entstehen Albumosen und Peptone. Läßt man das erhitzte Gemenge Albumin–Papaïn bei 15 bis 20° oder bei 40°, bevor man es auf 100° erhitzt, einige Zeit stehen, so findet man, daß die Reaktion anstatt weiter zu gehen, im Gegenteil rückwärts schreitet. D. Jonescu[4]), der die Angaben der französischen Autoren bestätigt, findet auch, daß die Verdauung (bei 80 bis 90°) um so geringer ist, je länger das Papaïn vorher mit dem flüssigen Eiweiß bei Zimmertemperatur oder bei 40° in Berührung gewesen war.

Die Wirkung des Labferments, die Käsebildung aus Milch, ist im letzten Jahre vielfach studiert worden: H. Reichel und K. Spiro[5]) haben zeigen können, daß das Verhältnis zwischen Labmenge (L) und Labungsdauer (T) im allgemeinen der Formel $L^n . T = const$ entspricht, und daß die einfachste Form dieses „Zeitgesetzes", in der $n = 1$ ist, für die in der Milch vorliegende Mischung gilt. Ebenso konnte für den Einfluß der Ca-Ionen das einfache Gesetz $Ca^{\cdot\cdot} T = const$ in bezug auf die Labungsdauer konstatiert werden. In betreff weiterer Angaben bezüglich elektrischer Leitfähigkeit, Viskosität, Änderung der Reaktion bei der Labung, den Verlauf des Vorganges in der Kälte muß auf das Original verwiesen werden. Sie gelangen in einer zweiten Arbeit[6]) für die jeweils geleistete Labungsarbeit a zu der Gesetzmäßigkeit $\frac{a}{t . L} = const$, daß also sich in verschiedenen Zeiten (nicht bloß im Gerinnungszeitpunkte) die vollzogene Leistung und die Ferment-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 482. — [2]) Ibid. 48, 205. — [3]) Compt. rend. 142, 177. — [4]) Biochem. Zeitschr. 2, 177. — [5]) Hofmeisters Beitr. 7, 485. — [6]) Ibid. 8, 15.

menge einfach und gerade proportional verhalten. Von Wichtigkeit ist, daß das Zeitgesetz genau ebenso für das Pepsin gilt, was bisher immer übersehen oder nicht klar erkannt worden ist.

Ob aber das Labferment mit dem Pepsin identisch ist, was bisher von Pawlow behauptet worden ist, erscheint fraglich. S. Schmidt-Nielsen[1]) leugnet es. Von der Frage nach der Identität aber abgesehen geht aus den Versuchen, die E. Petry[2]) und K. Spiro[3]) unabhängig voneinander angestellt haben, doch jedenfalls hervor, daß mit der Käse(Parakaseïn-)bildung eine Abspaltung von Albumosen einhergeht.

Aus den Versuchen zur Herstellung von Reindiastase von S. Fränkel und M. Hamburg[4]) seien die interessanten Dialyseversuche erwähnt: durch die Membran hindurch, in das außen befindliche gekochte Brunnenwasser gehen vornehmlich die verzuckernden Diastasen hinein, während die stärkeverflüssigenden innerhalb der Dialysiermembran bleiben.

Der Frage nach der Umwandlung der Nucleïne gelten eine Reihe von Arbeiten: W. Pfeiffer[5]) hat gefunden, daß Nieren von Menschen und Schweinen sehr viel, die von Hunden nur wenig Harnsäure zu zersetzen vermögen. Der Abbau der Säure geht nach M. Almagia[6]) über die Glyoxylsäure, zumal diese Säure auch im Harn von Gichtkranken gefunden wurde. Wichtig für das Verständnis dieser Krankheit ist der Nachweis desselben Autors[7]), daß auch der normale Knorpel, und gerade nur dieser, die Fähigkeit hat, aus sehr verdünnten Lösungen von harnsaurem Natron sehr erhebliche Mengen von Urat aufzunehmen und, bei gleichzeitigem Unvermögen der Zerlegung, in kristallinischer Form abzulagern. — Für die Verteilung der einzelnen Fermente des Nucleïnstoffwechsels — Guanase, Adenase, Xanthooxydase — in den Organen von Schwein, Hund und Kaninchen haben W. Jones und C. R. Austrian[8]) und A. Schittenhelm und J. Schmid[9]) wertvolle Beiträge geliefert.

Die Frage der Glykolyse ist durch sehr umfassende Versuche von O. Cohnheim[10]) wiederum gefördert worden. Ebenso kann nur kurz auf die Versuche von M. Jacoby[11]) über Fermente und Antifermente, von H. Hildebrandt[12]) über Fermentimmunität, von E. Bertarelli[13]) über künstlich gewonnene Antilipasen hingewiesen werden. H. Beitzke und C. Neuberg[14]) konnten mit einem nach Immunisierung von Kaninchen gewonnenen Anti-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 92. — [2]) Hofmeisters Beitr. 8, 339. — [3]) Ibid., S. 365. — [4]) Ibid., S. 382. — [5]) Ibid. 7, 463. — [6]) Ibid., S. 459. — [7]) Ibid., S. 466. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 118. — [9]) Ibid. 50, 30. [10]) Ibid. 47, 253. — [11]) Biochem. Zeitschr. 2, 144. — [12]) Virchows Arch. 184, 325. — [13]) Centralbl. f. Bakteriol. 40, I, 231. — [14]) Virchows Arch. 183, 169.

lipaseserum keine Fettsynthese aus Glycerin und Ölsäure erzielen [1]).

Für die P. Ehrlichsche Theorie, daß das Toxin dadurch unwirksam wird, daß es mit dem Antitoxin eine chemische Bindung eingeht, sprechen Versuche von J. Morgenroth [2]), dem es gelungen ist, aus der neutralen und relativ lange Zeit (7 Tage) gelagerten Verbindung von Cobragift und Antitoxin die beiden Komponenten wieder zu gewinnen. Die Spaltung der Verbindung gelang durch Anwendung von Salzsäure, beide Komponenten waren durch geeignete Versuchsbedingungen nach der Trennung nachweisbar.

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen von W. Omelianski [3]) über die Methanbildung in der Natur bei biologischen Prozessen, die zeigen, daß diese Form der Gärung nicht nur in der Natur äußerst verbreitet ist, sondern daß nicht nur stickstofffreie, sondern auch stickstoffhaltige Körper dieser Gärung unterliegen können. Zu den ersteren gehören Cellulose, Gummi arabicum, Essig-, Buttersäure, zu den anderen Eieralbumin, Gelatine, Wolle usw.

Hingewiesen kann endlich an dieser Stelle nur werden auf die epochemachenden Untersuchungen von Felix Ehrlich [4]) über die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung. Die Tatsache, daß Aminosäuren die Quelle des Fuselöls sind, und der bei diesem Vorgange abgespaltene NH_3 weiter verwandt wird, dient dem Verfasser zu einer Reihe interessanter neuer Ausblicke, die eine Bereicherung speziell auch der Eiweißchemie erhoffen lassen.

Anorganisches und Analytisches.

A. B. Macallum und N. L. Meuten [5]) haben gefunden, daß der Achsenzylinder der Nervenfasern gleichmäßig verteilt Chloride enthält (0,62 Proz.), das Protoplasma der Nervenzelle ist weniger reich an Chloriden und die Markscheide in den meisten Fällen frei davon, ebenso der Nervenkern wie übrigens der Zellkern.

Bezüglich des Vorkommens von Brom hat E. Přibram [6]) gefunden, daß es in Gehirn, Leber, Milz und Milchdrüse des Menschen vermißt wird, seine Ausscheidung hat H. v. Wyss [7]) untersucht und eine Retention namentlich im Blutserum konstatieren können.

---

[1]) Das Osazon des im vorjährigen Berichte erwähnten (XV, S. 250), unter dem Einfluß von Antilipaserum aus Glukose und Galaktose gewonnenen Disaccharids hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$. — [2]) Berlin. klin. Wochenschr. 1905, Nr. 50. — [3]) Centralbl. f. Bakteriol. 15. — [4]) Biochem. Zeitschr. 2, 52; vgl. auch dieses Jahrb. XV, S. 392. — [5]) Proc. Roy. Soc. 77, 165. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 49, 457. — [7]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 55, 263.

Den Kaliumgehalt des Harns hat W. Wohlwill[1]) bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen der Niere untersucht, das Verhalten von Lithiumsalzen Fr. Berger[2]). Lafayette B. Mendel konstatierte in Gemeinschaft mit D. F. Sicher[3]), daß Baryum im wesentlichen durch den Darm, mit O. E. Closson[4]), daß Rubidium wesentlich durch die Nieren ausgeschieden wird. Für die physiologische Wirkung der Chloride von Lanthan, Praseodym und Neodym fanden B. J. Dryfuss und C. G. L. Wolf[5]) zunehmende Giftwirkung mit steigendem Molekulargewicht.

Den Magnesiumsalzen kommt nach S. J. Meltzer und J. Auer[6]) eine stark narkotische Wirkung auf die Nervenzentren zu, die vielleicht von praktischer Bedeutung werden kann.

Die Methoden der Quecksilberbestimmung im Harn hat E. Bürgi[7]) mit Rücksicht auf die verschiedenen Behandlungsarten untersucht, das Schicksal des per os gereichten Kalomels M. H. Nemser[8]).

Für die praktische Verwendung von Nickelgefäßen ist es endlich wichtig, daß B. S. Dzerzgowsky, S. K. Dzerzgowsky und N. O. Schumow-Sieber[9]) gezeigt haben, daß mit den in Nickelgeschirr zubereiteten Speisen nur wenig Nickel in den Darmkanal kommt, welches keine Darmreizung hervorruft, nicht resorbiert wird, und also auch nicht schädlich wirken kann.

Von den vielen Befunden auf analytischem Gebiet seien nur eine wenige erwähnt. Besonders eingehend ist das Gebiet der Zuckerbestimmung, und sogar von Autoritäten ersten Ranges bearbeitet worden. Neben einer Polemik zwischen E. Pflüger[10]) und E. Salkowski über die Anwendung der Gärungsprobe, erwähnen wir Versuche des letzteren[11]), mittels Phenylhydrazin bis $^1/_{30}$ Proz. Zucker nachzuweisen und die vergleichenden Untersuchungen O. Hammarstens[12]) über den Wert der Alménschen Wismutprobe und der Worm-Müllerschen Kupferprobe bei der Untersuchung des Harns auf geringe Mengen von Zucker, aus denen hervorgeht, daß — entgegen Pflüger[13]) — der ersteren Probe der Vorzug zu geben ist. Auch Ivar Bang[14]) hat eine neue Methodik der Zuckerbestimmung angegeben, die darauf beruht, daß Kupferoxydul bei Gegenwart von Rhodankalium sich, falls keine fixe Alkalien, sondern nur Carbonate in Lösung sind, als Kupfer-

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 54, 389. — [2]) Ibid. 55, 1. — [3]) Amer. Journ. of Physiol. 16, 147. — [4]) Ibid., S. 152. — [5]) Ibid., S. 314. — [6]) Ibid. 15, 387. — [7]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 54, 439. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 562. — [9]) Biochem. Zeitschr. 2, 190. — [10]) Pflügers Arch. 111, 241. — [11]) Arbeit aus d. pathol. Inst. Berlin. Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1952. — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 36. — [13]) Pflügers Arch. 105, 121. Die Polemik ist im Jahre 1907 von Hammarsten und E. Pflüger (dessen Archiv 116, 517 und 533) fortgesetzt worden. — [14]) Biochem. Zeitschr. 2, 271.

rhodanür abscheidet. Das nicht verbrauchte Kupferoxyd wird durch Überführung in das Rhodanür (Farblosigkeit) mittels Hydroxylamin bestimmt.

Aus früheren Untersuchungen verdanken wir F. G. Hopkins die Aufklärung der Adamkiewiczschen Reaktion und besitzen durch ihn in der Glyoxylsäure ein gutes Reagens auf die Indolgruppe im Eiweiß. Durch eine Reihe von Arbeiten Hofmeisterscher Schüler, Eppinger[1]), Inada[2]), E. Schloss[3]) ist die Reaktion umgekehrt und eine Methode ausgearbeitet worden, durch die man mittels Indol die Glyoxylsäure bis zu 0,00001 g im Harn nachweisen kann.

E. Pflüger kommt bekanntlich das Verdienst zu, eine zuverlässige und leicht ausführbare quantitative Bestimmungsmethode des Glykogens ausgearbeitet zu haben. Diese analytische Methode hat nun eine über die Physiologie hinausreichende Bedeutung, da nach dem Reichsfleischbeschaugesetz vom 30. Mai 1902 zur Unterscheidung von Pferde- und Ochsenfleisch der Glykogenreichtum des ersteren dienen soll. Die dem zugrunde liegende Ansicht ist aber nach E. Pflüger[4]) falsch und eine Änderung der Reichsgesetzgebung nötig. Es wird sich empfehlen, dieser eine neue wissenschaftliche Methode, nämlich die „biologische" von Uhlenhuth zugrunde zu legen.

---

[1]) Hofmeisters Beitr. 6, 492. — [2]) Ibid. 7, 473. — [3]) Ibid. 8, 445. Vgl. auch H. D. Dakin, Journ. of Biol. Chem. 1, 271 u. 171. — [4]) Pflügers Arch. 113, 465. Vgl. auch Max Martin, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 11, 249. R. Hefelmann und P. Mauz, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 12, 61.

Pharmazeutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Am 1. Juni 1906 ist in Breslau der langjährige, verdienstvolle Leiter des Pharmazeutischen Instituts der Universität Breslau, Theodor Poleck, hochbetagt gestorben. Die deutsche Pharmazie hat in ihm einen ihrer bedeutendsten wissenschaftlichen Vertreter verloren, der eine umfangreiche organisatorische und lehrende Tätigkeit an der schlesischen Hochschule während mehr als 30 Jahren entfaltet hat. Daneben ist er als Forscher nicht weniger tätig gewesen. Seine Haupttätigkeit auf wissenschaftlichem Gebiete, der an dieser Stelle besonders gedacht werden muß, liegt auf analytischem Gebiete, besonders sind seine Arbeiten auf dem Gebiete der Prüfung der chemischen Arzneimittel zu erwähnen und die Einführung der Maßanalyse an Stelle der Gewichtsanalyse in das Arzneibuch, um die sich Poleck besondere Verdienste erworben hat. Auch auf anderen Gebieten, in der Erforschung der Konstitution ätherischer Öle, sowie auf dem Gebiete der Hygiene — ich erinnere nur an die Arbeiten über den Hausschwamm — hat Theodor Poleck erfolgreich gearbeitet.

Im hohen Alter von 80 Jahren starb am 1. September 1906 zu Arnheim Corneille Ant. Oudemans, welcher die Kenntnisse über die Chinarinden in mehreren Spezialwerken und zahlreichen Arbeiten wesentlich gefördert, auch um den pharmakognostischen Unterricht in Holland sich große Verdienste erworben hat.

Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Historisch-kritische und experimentelle Untersuchung von A. Tschirch. 2. Auflage. Leipzig 1906, Gebrüder Bornträger.

Enthält die Untersuchungen des Verfassers und seiner Schüler über Entstehung und Chemie der Harze und ähnlicher Stoffe. Das

Buch zerfällt in einen chemischen und einen botanischen Teil, von denen der erstere wesentliches Interesse dem Chemiker bietet.

Die neueren Arzneimittel in ihrer Anwendung und Wirkung. Bearbeitet von Dr. Richard Lüders unter Mitwirkung von Dr. med. W. Thom, Leipzig. Benno Konegen, 1906.

Therapeutische Neuheiten des letzten Vierteljahrhunderts von Dr. S. Rabow, Professor honor. in Lausanne. Straßburg, Verlag von Ludolf Beust, 1906.

Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie von Geh. Rat Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg. I. Band: Anorganische Chemie. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1906.

Ferner erschienen im Berichtsjahre verschiedene neue Pharmakopöen, welche in den Fachzeitschriften eingehend besprochen worden sind, so die Amerikanische Pharmakopöe (VIII. Ausgabe), die Belgische Pharmakopöe (III. Ausgabe), die Niederländische Pharmakopöe (IV. Ausgabe), die Spanische Pharmakopöe und die Österreichische Pharmakopöe (VIII. Ausgabe).

Auch in dem Berichtsjahre ist durch therapeutische Neuheiten in größerer Zahl unser Arzneischatz bereichert worden, über welche in dem nachstehenden in alphabetischer Reihenfolge, wie bisher, berichtet worden ist.

Alypin, hergestellt von den Farbwerken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, ist das Chlorhydrat des Benzoyl-Tetramethyldiaminoäthylisopropylalkohols, ein weißes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es hat als lokales Anästheticum und Ersatzmittel des Cocaïns Anwendung gefunden. Schleich empfiehlt den teilweisen Ersatz des Cocaïns durch Alypin bei Herstellung seiner Lösungen zu Infiltrationszwecken, wodurch die anästhesierende Wirkung derselben erhöht, die Giftigkeit derselben aber entsprechend herabgesetzt wird[1]). Auch das Nitrat vom Alypin kommt neuerdings in den Handel, es ist ein in Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 159°.

Aloformin, Liquor Aluminii subformicici, wurde als Ersatz des Liquor Aluminii acetici empfohlen. Nach F. Zernik[2]) enthält dasselbe neben etwa 3 Proz. freier Ameisensäure etwa 14 Proz. des Aluminiumsubformiats: $Al<^{OH}_{(HCOO)_2}$. Vor der essigsauren Tonerde soll Aloformin den Vorzug größerer Haltbarkeit haben und stärker adstringierende und desinfizierende Kraft besitzen.

---

[1]) Vgl. den Bericht f. 1905, S. 263. — [2]) Apoth.-Ztg. 1907, S. 9.

Aspirophen soll acetylessigsaures Phenokoll darstellen und erhalten werden durch Vereinigung von Acetylsalicylsäure mit Amidoacet-para-Phenetidin. Nach Zernik ist das Präparat aber kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein Gemisch aus molekularen Mengen freier Salicylsäure und Monoacetylphenokoll[1]).

Benzosalin ist Benzoylsalicylsäuremethylester: $C^6H^4{<}{}^{OCOC^6H^5}_{COOCH^3}$, es wird als Antirheumaticum und Darmdesinficienz empfohlen und als vorzügliches Ersatzmittel der Salicylsäure bezeichnet. Ein weißes, kristallinisches, bei 84 bis 85° schmelzendes Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack[2]). Ein neues Harnantiseptikum und Ersatzmittel des Urotropins ist das als Borovertin bezeichnete borsaure Hexamethylentetramin, $(CH^2)_6N_4.(HBO^2)_3$, welches 51,5 Proz. Hexamethylentetramin und 48,5 Proz. Borsäure enthält und besonders von Mankiewicz dem Urotropin vorgezogen wird. Bromtanninmethylen-Harnstoff, das Bromotan, ist von Rockstroh[2]) als Streupulver bei feuchten Ekzemen empfohlen.

Bismuthum bisalicylicum wird durch Umsetzung eines löslichen Bismutsalzes mit Natriumsalicylat erhalten. Die Zusammensetzung desselben entspricht den Formeln

$$OH.Bi{<}^{OCOC^6H^4OH}_{OCOC^6H^4OH}$$

oder

$$O{<}^{Bi{<}^{OCOC^6H^4OH}_{OCOC^6H^4OH}}_{Bi{<}^{OCOC^6H^4OH}_{OCOC^6H^4OH}}$$

Von dem offizinellen Subsalicylat unterscheidet sich dieses Salz dadurch, daß es einen geringeren Gehalt an Bi^2O^3 enthält und beim Kochen mit Wasser die Hälfte seiner Salicylsäure abgibt. Es wird empfohlen als reizloses Darm- und Magenantiseptikum. Analog wurde ein Bismuthum bitannicum gewonnen[3]).

Bernsteinsäuresuperoxyd, welches durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bernsteinsäureanhydrid entsteht:

$$2\,(CH^2CO)_2O + H^2O^2 = \begin{matrix} COOH.CH^2.CH^2.CO.O \\ | \\ COOH.CH^2{-}CH^2.CO.O \end{matrix},$$

findet seiner keimtötenden Wirkung halber Verwendung.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1906, S. 102. — [2]) Therap. Monatshefte 1906, S. 45. — [3]) Ibid. 1907, Nr. 13.

Citrokoll ist Triphenokollcitrat: $(C^6H^4(OC^2H^5)NH.CO CH_2NH_2)_3.C_3H_5O(COOH)_3$, ein weißes, kristallinisches Pulver, welches bei Rheumatismus und Migräne Anwendung finden soll.

Coryphin ist als Mittel bei Schnupfen empfohlen, es besteht aus Äthylglycolsäure-Mentholester.

Ebenfalls als Schnupfmittel wird Estoral empfohlen, dasselbe besteht aus Borsäurementholester: $BO^3(C^{10}H^{19})_3$, und zerfällt in Berührung mit den Schleimhäuten allmählich in seine Bestandteile.

Formusol ist citroneusaures Hexamethylentetramin-Natrium, $C^6H^7O^7Na.C^6H^{12}N^4$, es wird ebenso wie das Borovertin als Harndesinficienz empfohlen.

Histosal ist eine Guajacoleiweißverbindung, bereitet aus Guajacol und Hühnereiweiß, es wird erfolgreich bei Lungentuberkulose verwandt.

Das im vorjährigen Berichte (S. 263) erwähnte Novargan, eine Silbereiweißverbindung mit 10 Proz. Silber, hat den Nachteil reizend zu wirken, auch vertragen seine Lösungen kein Erwärmen. An seiner Stelle bringt die Firma von Heyden in Radebeul jetzt ein Novargan III in den Handel, das nicht mehr reizend wirkt und in wässeriger Lösung ohne Zersetzung auf 40° erwärmt werden kann.

Kolloidales Silber stellen Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. nach dem von Paal angegebenen Verfahren mittels Protalbin- und Lysalbinsäure dar und bringen es unter dem Namen Lysargin in den Verkehr. Das Lysargin bildet metallisch stahlblau glänzende Lamellen, die sich in warmem Wasser sehr leicht lösen. In wässeriger Lösung wirkt dasselbe nicht reizend auf Haut und Schleimhäute.

Mergal ist cholsaures Quecksilberoxyd, $(C^{24}H^{39}O^5)_2Hg$, ein in Wasser unlösliches, in Kochsalzlösung leicht lösliches Pulver, welches 23,3 Proz. Quecksilber enthält. Es ist von S. Boss (Med. Klinik 1906, Nr. 30) mit gutem Erfolg bei Syphilis angewendet worden.

Novaspirin, der Methylencitronensäureester der Salicylsäure, ein weißes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, wird empfohlen an Stelle der Salicylate zu verwenden, deren störende Nebenwirkungen es nicht besitzen soll. Dargestellt wird es von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Das von Einhorn dargestellte Novocaïn, bekanntlich das Monochlorhydrat des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthenols (vgl. Ber. f. 1905, S. 264) kommt neuerdings sowohl in Form der freien Base, wie auch des Nitrats in den Handel. Ersteres bildet ein in Wasser unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 61 bis 63°, welches in Öl leicht löslich ist, was für die Laryngologie von Bedeutung ist, letzteres bildet weiße, farblose Kristalle vom

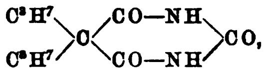
Schmelzpunkt 110°, die sich in Wasser leicht lösen und die Kombination mit Silbernitrat — wichtig in der Urologie — ermöglichen.

Omorol, eine in Wasser unlösliche Eiweißverbindung des Silbers, wird zur Behandlung der Diphtherie von Viett (Ärztl. Rundschau 1906, Nr. 47) empfohlen und von v. Heyden in Radebeul dargestellt.

Ein weiteres Silberpräparat ist das Sophol, eine Verbindung der Formonucleïnsäure mit Silber, welche einmal durch den hohen Silbergehalt, dann durch die Abspaltung von Formaldehyd außerordentlich wirksam sein soll.

Ovogal ist eine aus frischer Rindsgalle und Hühnereiweiß analog dem Tanalbin dargestellte Verbindung, welche den Vorzug gegenüber den im Magen sich lösenden und dessen Funktionen beeinflussenden gallensauren Salzen haben soll, den Magen unverändert zu passieren und erst im Darm in Lösung zu gelangen. Das von J. D. Riedel fabrikmäßig hergestellte Präparat, ein grünlich gelbes Pulver, ist von Boltenstern therapeutisch angewendet worden.

Proponal, ein von E. Fischer und v. Mering eingeführtes Schlafmittel steht dem Veronal sehr nahe. Es ist Dipropylmalonylharnstoff,



während Veronal bekanntlich Diäthylmalonylharnstoff darstellt. Proponal wirkt ähnlich wie Veronal, nur in kleineren Gaben.

Ein scheinbar gutes Antiseptikum und Sedativum ist nach A. Schmidt (Ther. Monatsh. 1906) das Salimenthol, der von Scheuble und Bibus dargestellte Salicylsäureester des Menthols, das Salimenthol, eine hellgelbe, geschmacklose, angenehm riechende Flüssigkeit.

Über eine neue Klasse von jodhaltigen Mitteln betitelt sich ein Aufsatz von E. Fischer und J. v. Mering, in welchem die in Wasser unlöslichen Salze hochmolekularer Monojodfettsäuren zur therapeutischen Verwendung empfohlen werden. Unter dem Namen Sajodin kommt das Calciumsalz der Monojodbehensäure in den Handel. Dasselbe soll leicht resorbierbar, gut bekömmlich und völlig geschmackfrei sein und Jodismus nicht hervorrufen. Es stellt ein weißes, schwer schmelzbares, sich fettig anfühlendes Pulver dar, das sich in Wasser nicht löst, kaum in Alkohol, wohl aber in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich ist. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Ca$, enthält mithin 26 Proz. Jod, während die Handelspräparate etwa 24,5 Proz. Jod enthalten.

Tannisol, Methylditannin, ist ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Tannin, ein Konkurrenzpräparat des Tannoforms. Es ist ein rötliches, geruchloses und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, es wird bei Darmkatarrh angewendet. Dem Diuretin (Theobromicum natrio-salicylum) als Diureticum gleichwertig soll nach Maas (Ther. Monatsh. 1906) das Theobrominnatrium-Natriumformiat, $C^7H^8N^4O^2NaOH.HCOONa$, sein, welches als Thephorin von Hoffmann, La Roche u. Co. in den Handel gebracht wird, in demselben soll das Theobromin durch die stark diuretische Wirkung der Ameisensäure unterstützt werden.

Veripyrin ist Acetsalicylsäurephenylester:

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}OCOCH^3\\COOC^6H^5\end{matrix}\right.,$$

steht also in demselben Verhältnis zum Salol wie das Aspirin zur Salicylsäure. Es wird erhalten durch Acetylierung von Salol und bildet geschmacklose, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther und Chloroform lösliche Kristalle. Es wird von C. Hofmann und R. Lüders empfohlen bei akutem Gelenkrheumatismus, bei Cystitis, überhaupt bei Neuralgien, namentlich da, wo Salicylsäure nicht vertragen wird. Es zerfällt im Darm in Salicylsäure, Phenol und Essigsäure.

Die Bedeutung des Trypanrots für den Arzneischatz beruht bekanntlich in seiner Wirksamkeit gegen Trypanosomen, die Erreger der Schlafkrankheit, welche zuerst von Laveran und Mesnil, später namentlich von Ehrlich und Sigha festgestellt wurde. Trypanrot gehört in die Reihe der Benzopurpurine, es ist das Produkt der Einwirkung von tetrazolierter Benzidinmonosulfosäure auf 2, 3, 6-Naphtylamindisulfosäure[1]). Neuerdings hat R. Koch ein weiteres Mittel gegen die Trypanosomen in dem Atoxyl, dem Metaarsensäureanilid, gefunden.

Eine einfache Darstellungsmethode für das als Desinficienz wichtige Quecksilberoxycyanid gründet K. Holdermann[2]) auf die Tatsache, daß aus einer Lösung von Mercuricyanid-Mercuriacetat durch Natronlauge ein kristallinischer Niederschlag von Quecksilberoxycyanid erhalten wird.

Das Hydargyrum praecipitatum album, das unschmelzbare weiße Präzipitat besteht nach E. Schmidts[3]) neueren Untersuchungen aus einem Gemisch von viel Dimercuriammoniumchloridchlorammonium: $NHg_2Cl + NH_4Cl$ mit wenig Mercuriammoniumchlorid NH^2HgCl.

Die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitratmannitlösung empfehlen L. Vanino und F. Hartl[3]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1906, S. 101. — [2]) Vortrag auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung 1906. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 1906, Nr. 14 u. 15.

Dieselbe geschieht durch Umsetzen von Wismutmannitlösungen mit der betreffenden Säure bzw. deren Salze im stöchiometrischen Verhältnis. Dargestellt wurden Wismuttrisalicylat: $Bi(C^6H^4OH.COO)_3 + 2H^2O$, camphersaures Wismut, citronensaures Wismut, benzoësaures Wismut, oxalsaures Wismut, phosphorsaures Wismut.

Goldchloridchlorwasserstoff ist nach E. Schmidt[1]) nach der Formel $AuCl_3 + NaCl + 3H^2O$ zusammengesetzt, unter besonderen Verhältnissen kann es aber auch mit $4H^2O$ kristallisieren.

Über die Beziehungen zwischen Pflanzenchemie und Systematik hielt Rosenthaler einen Vortrag auf der 78. Naturforscherversammlung in Stuttgart. In diesem bemängelte derselbe, daß die botanischen Systematiker pflanzenchemischen Resultaten zu wenig Beachtung schenkten und zeigte an Beispielen, wie letztere der Systematik von Nutzen sein könnten. Er bezeichnete als Grundlage für solche Untersuchungen den Satz: Pflanzenfamilien, welche dieselben oder ähnliche Substanzen von nicht allgemeiner Verbreitung enthalten, sind miteinander verwandt. Über den Grad der Verwandtschaft hat die Botanik zu entscheiden. Die Tatsache, daß oft sehr nahe verwandte Pflanzen nicht dieselben Stoffe enthalten, glaubt Rosenthaler damit erklären zu können, daß er den Pflanzen auch in chemischer Beziehung ein Variationsvermögen zuschrieb.

Die Erhöhung der Desinfektionskraft des Phenols durch Ersatz von Wasserstoff durch die Sulfonsäuregruppe SO_3H studierte Schneider[2]). An dem Phenol verwandten Substanzen prüften Ehrlich und Bechhold[3]) die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom steigert sich die Desinfektionskraft und zwar entsprechend der Zahl der Halogenatome. Ebenso steigert die Einführung von Alkylgruppen die Desinfektionskraft oder die Vereinigung zweier Phenolreste durch Vermittelung einer CH^2-, $CH.OH$- oder $CH.OCH^3$-Gruppe, während der Eintritt einer Carboxylgruppe oder die Verbindung zweier Phenolreste durch die CO-Gruppe die Desinfektionskraft vermindert. Als Verbindungen, welche sich zur inneren Desinfektion des Organismus besonders eignen, empfehlen Verfasser Tetrabromorthokresol, Tetrachlor- und Tetrabrom-o-diphenol und das Hexabromdioxydiphenylcarbinol.

Das Autanverfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) zur Desinfektion mit Formaldehyd besteht darin, daß man ein Gemenge von polymerisiertem Formaldehyd mit Metallsuperoxyden, z. B. Baryumsuperoxyd mit Wasser befeuchtet, wobei nach wenigen Sekunden eine starke Entwickelung von Formaldehyd und Wasserdampf stattfindet. Wahrschein-

[1]) Apoth.-Ztg. 1906, S. 67. — [2]) Zeitschr. f. Hygiene 53, 116. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 47, 173. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1412.

lich kommt diese Reaktion dadurch zustande, daß durch das Paraformaldehyd das Baryumsuperoxyd katalytisch gespalten wird in Sauerstoff und Baryumhydroxyd, welches nunmehr das Paraformaldehyd entpolymerisiert, wobei das Formaldehyd und Wasserdampf entweichen. Das im Handel befindliche Autan ist ein Gemisch von etwa zwei Drittel Baryumsuperoxyd und ein Drittel Formaldehyd. Die Desinfektion mit Autan beansprucht keinerlei besondere Apparate oder Heizvorrichtungen. Man braucht nur die der Größe des Raumes entsprechende Menge Autan mit dem vorgeschriebenen Wasserquantum zu übergießen, worauf die Entwickelung von Formaldehyd beginnt, und nach beendigter Desinfektion die noch vorhandenen Formaldehyddämpfe in Hexamethylentetramin überzuführen.

Mit der Bildungsweise der Alkaloide in den Pflanzen beschäftigte sich ein Aufsatz von A. Pictet[1]). Bekanntlich ist die Annahme, daß die Alkaloide keine Assimilationsprodukte der Pflanze, sondern Desassimilations- oder Ausscheidungsprodukte der Pflanze sind, jetzt allgemein verbreitet. Pictet hat versucht zu erklären, welches für jede Gruppe der Alkaloide die ursprüngliche Substanz ist, aus welcher dieselbe hervorgeht. So leitet Verfasser die Alkaloide mit einem Pyrrolkern, zu denen Nikotin, Atropin, Hyoscyamin und Kokaïn gehören, von den Albuminen oder dem Chlorophyll ab, da in diesen die Existenz eines Pyrrolkernes nachgewiesen ist. Für die Alkaloide mit einem Pyridinkern nimmt Pictet an, daß sie nicht die direkten Überbleibsel des Zerfalles komplizierter Substanzen repräsentieren, sondern daß sie erst aus den Überbleibseln durch sekundäre Prozesse entstehen.

Die Alkalinität der Pflanzenbasen und deren Bedeutung bei chemischen und toxikologischen Arbeiten erörterte eingehend E. Schaer[2]).

Das Verhalten der Alkaloidsalze und anderer organischer Substanzen zu den Lösungsmitteln des Perforationsverfahrens, insbesondere zu Chloroform studierte A. Simmer[3]). Danach geben neutrale Alkaloidsalzlösungen bei der Extraktion freie Base an Chloroform ab, und zwar um so mehr, je schwächer basisch das betreffende Alkaloid ist. Lösungen der Salze der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure lassen auch in vielen Fällen Alkaloid in das Chloroform übergehen, nicht dagegen die Sulfate, Phosphate, Tartrate und Citrate. Bei einem Überschuß an freier Säure nimmt das Chloroform weniger Base, wohl aber etwas Salz auf, wenn dieses in Chloroform löslich ist. Hiernach sind Salpetersäuren und Halogenwasserstoffsäuren zum Ansäuren in der

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 389. — [2]) Stuttgarter Naturforscherversammlung 1906. — [3]) Arch. d. Pharm. 244, 672 (1906).

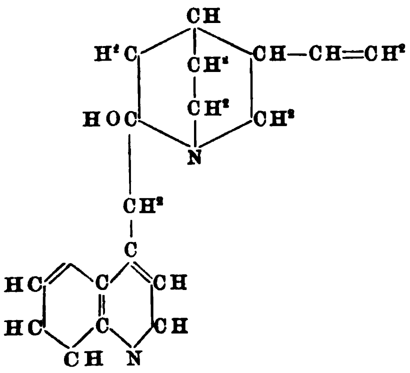
toxikologischen Analyse unbrauchbar, dagegen sind Citronensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure zu empfehlen. Mit anderen Lösungsmitteln — Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol und Isobutylalkohol — wurden ähnliche Resultate erhalten.

Herder[1]) empfahl Baryum- und Calciumquecksilberjodid zum mikrochemischen Nachweise von Alkaloiden.

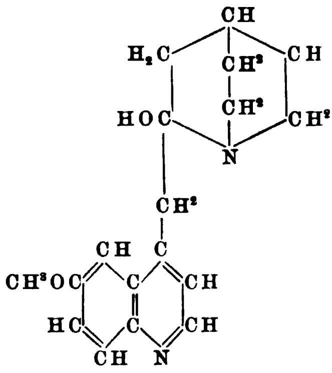
Die Thalleiochinreaktion studierte H. Fühner[2]). Außer dem Chinin gibt auch Cupreïn die Thalleiochinreaktion, im ersteren ist dies durch den p-Chinanisolkomplex, im letzteren durch den p-Oxychinolinkomplex bedingt. Verfasser suchte einen Einblick in den Chemismus der Reaktion durch Untersuchung und Reindarstellung der Produkte zu gewinnen, welche durch Einwirkung von Chlor auf p-Oxychinolin entstehen, und derjenigen, die Ammoniak mit ersteren bildet. Die erste Phase der Reaktion besteht bei p-Oxychinolin, voraussichtlich auch beim Cupreïn in der Bildung eines Dichlorketons, aus diesem entsteht in der zweiten Phase durch Ammoniakwirkung ein Chinonimidfarbstoff, während über die Konstitution des aus dem p-Chinanisol und Chinin sich ableitenden Chlorsubstitutionsprodukts Angaben noch nicht gemacht werden.

Nach W. Koenigs[3]) ergibt sich die Struktur der vier wichtigsten Chinabasen aus der Konstitution des durch Abbau der Chinabasen von ihm erhaltenen Merochinens, $C^9H^{15}NO^2$, sowie seines Reduktionsproduktes, des Cincholoipons, $C^9H^{17}NO^2$, und seines von Skraup dargestellten Oxydationsproduktes, der Cincholoiponsäure, $C^8H^{13}NO^4$, wie folgt:

Cinchonin und Cinchonidin
$C^{19}H^{22}N^2O$



Chinin und Conchinin
$C^{20}H^{24}N^2O^2$



[1]) Arch. d. Pharm. 1906, Nr. 2. — [2]) Ibid., S. 244, 602. — [3]) Ann. d. Chem. 347, 143 bis 232.

Ein neues in der Therapie verwendbares Chininsalz ist das Chininum acetylosalicylicum, ein basisches Salz der Formel:

$$C_6H_4\langle{}^{O.CO.CH_3}_{COOH(C^{20}H^{24}N^2O^2)}$$

welches sich bei der Einwirkung von Chinin auf Acetylsalicylsäure bildet. Das weiße, bei 157° schmelzende Salz, welches sich in Wasser im Verhältnis 3:1000 löst, wird nach Risolta[1]) mit gutem Erfolge bei Peritonitis und Pleuritis angewandt.

Phytin-Chinin ist das Chininsalz der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, dessen Anwendung sich namentlich bei Typhus, Sumpffieber, Nervenschmerzen empfiehlt[2]).

R. Pschorr[3]) (vgl. d. Bericht für 1905, S. 269) gab einen Überblick über den Gang und den jetzigen Stand der Konstitutionserforschung des Morphins und lieferte Beiträge zur Frage der Konstitution des Apomorphins[4]). Knoll[5]) stellte acetylierte Morphine (Triacetylmorphin) durch Behandeln von Morphin und alkylierten Morphinen mit Sulfoessigsäure oder einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dar. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den von Causse dargestellten Körpern durch Schmelzpunkt und Kristallform. Das Triacetylmorphin schmilzt bei 206 bis 208° und gibt mit Säuren ein in Nadeln kristallisierendes Salz.

In den Samen von Datura arborea fanden E. Schmidt und Kircher[6]) Scopolamin und Hyoscyamin im Verhältnis 1:4, während nach der Untersuchung der übrigen Organe dieser Pflanze zu erwarten war, daß Scopolamin das Hauptalkaloid war. H. Emde[7]) gelang es, das Ephedrin durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge 25proz. Salzsäure in Pseudoephedrin umzulagern und die Identität des künstlichen Ephedrins mit dem naturellen festzustellen. Die Zusammensetzung des Ephedrins findet nach Emde ihren Ausdruck in der Formel:

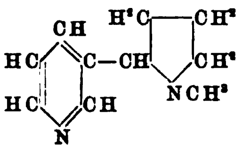
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH.CH.CH^3 \\ \qquad\quad | \quad\ | \\ \qquad\ OH\ NH.CH^3 \end{array}$$

F. Kraft[8]) fand in dem Mutterkorn das kristallinische Ergotinin und das amorphe Hydroergotinin, welches letztere schon beim Kochen in methylalkoholischer Lösung in Ergotinin übergeführt wird. Er hält die amorphe Verbindung für das Hydrat der kristallisierten. Beide Körper sind nach Kraft an der Wir-

[1]) Bull. chim. Farm. 1906, 15, 557. — [2]) Presse médic. 1906, p. 784. — [3]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1906, S. 74. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3124, 1906. — [5]) Pharm. Ztg. 30, 338, 1906. — [6]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 66. — [7]) Ibid., S. 241. — [8]) Ibid., S. 336.

kung des Mutterkorns nicht beteiligt, sondern rufen nur die schädlichen Nebenwirkungen desselben hervor. Barger und Dale[1]) nehmen ebenfalls zwei Alkaloide in dem Mutterkorn an, welche sie Ergotinin und Ergotoxin (statt Hydroergotinin) nennen. Das Ergotinin ist nach ihrer Ansicht ein Acetylderivat des Ergotoxins; beide Basen rufen nach ihren Versuchen eine kräftige Kontraktion des Uterus hervor.

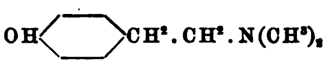
A. Pictet[2]) gab einen vollständigen Überblick über die Untersuchungen, welche er seit langem über die Alkaloide des Tabaks angestellt hat. Außer Nikotin wurden aus Tabaksaft isoliert, das flüssige Nikoteïn, $C^{10}H^{12}N^{2}$, das feste Nikotellin, $C^{10}H^{8}N^{2}$, eine flüssige Base $C^{4}H^{9}N$ und das flüssige Nikotimin, ein Isomeres des Nikotins. Das Gesamtgewicht der Nebenalkaloide übersteigt nach Pictet nicht 3 Proz. des Nikotins. Die von Pinner seinerzeit auf Grund der Abbauprodukte für Nikotin vorgeschlagene Formel



hat Pictet durch Synthese bestätigt.

Nach Gadamer, Feist und Günzel kommen in der Columbowurzel drei gefärbte Alkaloide vor, das Jateorrhizin, $C^{20}H^{20}NO^{5}OH$, das Palmatin, $C^{22}H^{24}NO^{5}OH$ und das Columbamin, $C^{21}H^{22}NO^{5}$. Alle drei Basen sind quaternäre Basen und leiten sich von demselben Stamme ab und sind nur durch den Grad der Methylierung voneinander verschieden[3]).

Hordenin wurde von Léger[4]) aus Malzkeimen, welche davon 2,23 bis 5 Proz. enthalten, isoliert; nach Gaebel[5]) ist dasselbe eine starke tertiäre einsäurige Base mit Phenolcharakter. Durch Überführung in p-Methoxybenzoësäure konnte Gaebel die Konstitution des Hordenins aufklären, demselben kommt wahrscheinlich die Formel



zu und ist aufzufassen als Eiweißspaltungsprodukt, entstanden aus α-Dimethylamido-β-Oxyphenylpropionsäure oder Dimethyltyrosin.

Nach Wintgen[6]) ist der Solaningehalt der Kartoffeln bei den einzelnen Sorten verschieden, jedoch findet eine Zunahme

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 550. — [2]) Ibid. **244**, 375. — [3]) Vortrag von Gadamer auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung 1906; Arch. d. Pharm. 1906, S. 258. — [4]) Journ. Pharm. et Chim. 1906, p. 1773. — [5]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 435. — [6]) Ibid., S. 360.

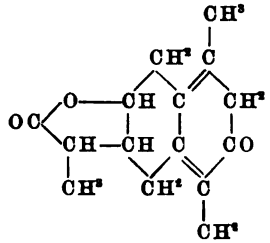
des Alkaloidgehaltes bei längerem Lagern selbst in gekeimten Kartoffeln nicht statt, auch konnte in kranken Kartoffeln ein höherer Solaningehalt als in gesunden Kartoffeln nicht festgestellt werden und fand Verfasser die Annahme Weyls, daß Solaninbildung durch Bakterien veranlaßt werde, nicht bestätigt.

Ein von Bourquelot[1]) zum Nachweise von durch Emulsin spaltbaren Glykosiden in Pflanzenstoffen empfohlenes Verfahren beruht darauf, daß man sterilisierten Pflanzenauszügen Emulsin zusetzt, wodurch die Glykoside gespalten werden, infolgedessen die Lösung optisch rechtsdrehend wird.

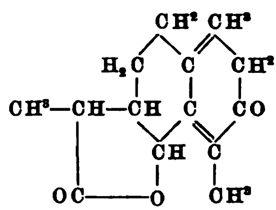
E. Schmidt hat schon durch frühere Untersuchungen bestätigt gefunden, daß Rutin der Gartenraute identisch ist mit dem Sophorin der Blütenknospen von Sophora japonica. Nach neueren Untersuchungen, welche auf Veranlassung E. Schmidts Wunderlich anstellte, ist dies auch der Fall bei dem Violaquercitrin der Blüten von Viola tricolor und dem Rhamnosid der Blüten des Buchweizens. Auch das Cappernrutin, welches in dem Schmelzpunkt kleine Abweichungen von dem Rutin der Gartenraute zeigt, stimmt in Zusammensetzung und Spaltungsprodukten, namentlich auch in dem Acetylderivate völlig mit dem Rutin überein[2]).

Aus einer zusammenfassenden Arbeit E. Wedekinds[3]) über das Santonin ist zu entnehmen, daß das Santonin aufzufassen ist als ein Abkömmling des 1,4-Dimethylnaphtalins und gleichzeitig die Funktionen eines Ketons und eines Laktons besitzt. Der Laktonring besteht aus einem Propionsäurerest, der an den nicht methylierten Benzolring angeschlossen ist. Da die Angliederungsstelle nicht mit Sicherheit bekannt ist, hält Wedekind die folgenden beiden Konstitutionsformeln für das Santonin für gleichberechtigt.

I.



II.



Das Desmotroposantonin, welches durch Umlagerung aus dem Santonin unter dem Einflusse konzentrierter Salzsäure ent-

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. 1906, Nr. 8. — [2]) Vortrag auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung. — [3]) Arch. d. Pharm. 244, 623, 1906.

steht, ist nach Wedekind die Enolform des Santonins. In Anschluß hieran berichtet der Verfasser über die Oxoniumsalze des Santonins, über Santoninsulfosäure, dessen Natriumsalz wirkungslos ist, und über die Konstitution der Santonsäure.

H. Telle[1]) untersuchte von neuem Kamala und stellte fest, daß das Rottlerin, welches zu etwa 10 Proz. in Kamala vorkommt, hinsichtlich seiner Zusammensetzung in naher Beziehung zu den Körpern der Filixgruppe steht.

Gadose ist das von freien Fettsäuren und Mineralbestandteilen befreite Fett der Dorschleber, es dient als Salbengrundlage.

Auch auf dem Gebiete der Arzneimittelprüfungen liegen eine Reihe von Arbeiten vor, von denen diejenigen E. Rupps[2]) über Gehaltsbestimmungen galenischer Präparate (Empl. Hydrargyri, Unguent. Hydrargyri, Pastilli Hydrargyri bichlorati, Sublimatverbandstoffe usw.) zu erwähnen sind, ferner die Benutzung von Kaliumwismutjodid zur Wertbestimmung der Extrakte von Matthes und Rammstedt[3]), die Arbeiten von Bredemann zur Bestimmung der Veratrumalkaloide in der Rhizoma Veratri[4]) und von Panchaud[5]) zur Bestimmung des Colchicins in Colchicumsamen und den daraus gewonnenen pharmazeutischen Zubereitungen.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 441. — [2]) Ibid., S. 436. — [3]) Pharm. Ztg. 1906, S. 1031. — [4]) Apoth.-Ztg. 1906, Nr. 5 und 6. — [5]) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1906, Nr. 34.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Die fünfte Jahresversammlung der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nürnberg wurde von J. König[1]) mit einigen wichtigen Erörterungen über die einer geregelten Lebensmittelkontrolle zurzeit noch entgegenstehenden Hindernisse eröffnet. Auf der Versammlung wurden ferner die neuen Vorschläge zu Vereinbarungen über die Untersuchung und Beurteilung von Butter, Speisefetten und Ölen von K. Farnsteiner einer zweiten Beratung mit dem Erfolge unterzogen, daß dessen Leitsätze angenommen wurden. Ebenso wurden daselbst die Vorschläge für die Abänderung der Vereinbarungen über die Untersuchung und Beurteilung der Gewürze nach dem Referate von E. Spaeth einer zweiten Beratung unterzogen.

Über die Untersuchung und Beurteilung der Fruchtsäfte und Gelees referierte ausführlich in dieser Versammlung Wilhelm Fresenius; A. Beythien über die Untersuchung und Beurteilung von Brauselimonaden. Danach sind:

A. 1. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser.

2. Die zu ihrer Herstellung benutzten Fruchtsäfte müssen der Bezeichnung der Brauselimonade entsprechen und den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen.

3. Eine Auffärbung mit anderen Fruchtsäften (Kirschsaft) sowie ein Zusatz von organischen Säuren und Aroma-

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906.

stoffen ist nur zulässig, wenn sie auf der Etikette in deutlicher Weise angegeben werden.

B. 1. Brauselimonaden ohne eine bestimmte Fruchtart sind kunstreich gefärbte Mischungen von Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser mit organischen Säuren und aromatischen Auszügen oder Destillaten von Pflanzenteilen. Sie müssen zur Vermeidung von Verwechselungen mit den unter A. 1. genannten Erzeugnissen in deutlicher Weise als „künstliche Brauselimonade“ oder als „Brauselimonade mit Himbeer- usw. Geschmack“ etikettiert werden.

C. Hinsichtlich der Konservierungsmittel gilt das bei Fruchtsäften Gesagte.

D. Saponinhaltige Schaumerzeugnisse sind für die unter A. und B. genannten Produkte unzulässig.

E. Das zu verwendende Wasser muß den an künstliche Mineralwässer zu stellenden Anforderungen genügen.

Neue Vereinbarungen über Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade wurden auf der Versammlung von H. Beckurts vorgeschlagen und begründet.

Deutsches Nahrungsmittelbuch. Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler. Heidelberg 1905. G. Winters Universitätsbuchhandlung.

Prozentuale Zusammensetzung und Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel von J. König. 9. Auflage, Berlin, J. Springer.

Chemische Vorgänge beim Werden des Weines von Dr. C. Windisch. Stuttgart 1906. E. Ulmer.

Milch.

C. Hartwich[1]) empfiehlt zur Unterscheiduug von roher und gekochter Milch ein in wenigen Minuten ausführbares physikalisches Verfahren, welches sich darauf stützt, daß sich aus ungekochter Milch das Fett rascher an der Oberfläche sammelt als aus gekochter Milch. Nach ihm bringt man auf den Objektträger des Mikroskops einen Tropfen der Milch, legt vorsichtig das Deckgläschen auf und beobachtet bei 60facher Vergrößerung. Nach weniger als einer Minute sieht man, daß die Fetttröpfchen der ungekochten Milch nicht mehr gleichmäßig verteilt sind, sondern sich wolkig zusammenballen und nach wenigen Minuten zu Klumpen zusammentreten, und daß in diesen Klumpen die einzelnen Fetttröpfchen sich vereinigen, wogegen ungekochte Milch längere Zeit

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1906, Nr. 38.

die gleichmäßige Verteilung der Tröpfchen unverändert zeigt. Hartwich vermochte in gekochter Milch noch einen Gehalt an ungekochter Milch auf diesem Wege nachzuweisen, welcher 12,5 Proz. nicht überstieg.

E. Comanduci[1]) fand in der Oxydationszahl der Milch ein gutes Merkmal für deren Reinheit. Man berechnet die organischen Bestandteile der Milch aus der Menge des Kaliumpermanganats, welche die Milch zu ihrer Oxydation erfordert. Die Zahl $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung, welche für die Oxydation von 1 ccm Milch erforderlich sind, nennt er den Oxydationsindex. Dieser ist

bei Kuhmilch	50 bis	52
„ Ziegenmilch	44 „	45
„ Schafmilch	43 „	48
„ Eselsmilch	55 „	58

Der Oxydationsindex wird durch Wasserzusatz herabgesetzt, z. B. bei Kuhmilch durch Zusatz von 10 Proz. Wasser auf 44, durch 20 Proz. Wasserzusatz auf 39 usw.

Zur Untersuchung pasteurisierter Milch empfiehlt P. Buttenberg[2]) die Reaktion von Schardinger mit Methylenblau-Formalinlösung, wodurch die Dauer und Höhe der Erhitzung nachgewiesen werden kann, ferner die Reaktion von Neisser und Wechsberg, welche die Unterscheidung roher Milch von pasteurisierter Milch ermöglicht, sowie endlich die Zählung der Keime.

Zur Fettbestimmung in der Milch extrahiert Beckmann[3]) diese mit Äthylenbromid, nachdem die Eiweißsubstanzen durch Kochen mit Salzsäure zerstört waren, und bestimmt durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung in der Lösung den Gehalt an Fett.

Die Gefrierpunktserniedrigung empfiehlt V. Bertozzi[4]) zur Untersuchung der Milch, deren Gefrierpunkt bei —0,54° bis 0,58° liegt, während bei verfälschter Milch der Gefrierpunkt auf —0,265° und —0,535° herabsinkt.

Nach Aufrecht[5]) stimmen bei der Fettbestimmung in der Milch die nach der Sinacidmethode von Sichler erhaltenen Fettmengen mit den bei dem gewichtsanalytischen Verfahren oder dem Gerberschen acidbutyrometrischen Verfahren erhaltenen Werten überein. Zu den gleichen Werten gelangt man auch bei der Sal-Methode nach Wendler, bei welcher als Fettlösungsmittel Butylalkohol und zur Lösung des Caseïns eine alkalische Salzlösung, bestehend aus Ätznatron, weinsauren Alkalien und Kochsalz, benutzt wird[6]).

---

[1]) Chem.-Ztg. 1906, Nr. 41. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, Nr. 7. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, Nr. 20. — [4]) Ibid. — [5]) Pharm. Ztg. 1906, S. 878. — [6]) Vgl. auch S. Küttner u. Chr. Ulrich in der Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, S. 41.

Fette.

Die Welmansche Reaktion wird nach Untersuchungen von B. Kühn und G. Halfpaap[1]) zweckmäßig zur Vorprüfung von Schweineschmalz auf Pflanzenöle benutzt, ist aber zum Nachweis solcher in Oleomargarin und Talg nicht brauchbar, weil diese häufig auch in reinem Zustande Grünfärbung der Phosphormolybdänsäurelösung geben.

Fleisch, Fleischwaren.

Zum Nachweise von Pferdefleisch und Fötenfleisch in Wurst und anderen Fleischwaren gibt Martin[2]) dem Pflügerschen Verfahren gegenüber demjenigen von Brücke-Külz, welches in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischschaugesetz empfohlen wird, den Vorzug. Er macht auch darauf aufmerksam, daß im geräucherten und gepöckelten Pferdefleisch das Glykogen verschwindet, weshalb es nicht richtig ist, in diesem den Nachweis von Pferdefleisch durch quantitative Glykogenbestimmung erbringen zu wollen.

E. Polenske und E. Baur[3]) bewirken die Trennung von Stärke und Glykogen, eine Trennung, die in mehlhaltigen und gewürzten Fleischzubereitungen von großer Wichtigkeit ist, durch Ammoniumsulfat, wodurch die Stärke abgeschieden wird. Aus dem erhaltenen Niederschlage beseitigt man das Ammonsulfat durch Auswaschen mit 50 proz. Alkohol, während man das Glykogen aus dem Filtrat vom Stärkeniederschlage durch Alkohol ausfällt.

R. Hefelmann und P. Mauz[4]) haben über die Verteilung des Glykogens in den wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes gearbeitet.

Dieselben Verfasser[5]) haben das intrazelluläre und extrazelluläre Fett des Pferdes und Rindes untersucht, namentlich Refraktometerzahl und Jodzahl bestimmt, um daraus nach Hasterliks Vorgange weitere Anhaltepunkte zum Nachweis des Pferdefleisches zu gewinnen, namentlich da, wo der Glykogennachweis versagt, wie z. B. bei eingetretener Zersetzung des Fleisches oder in stärkemehlhaltigen Fleischwaren.

Die quantitative Bestimmung von Borsäure mit Hilfe der Curcumareaktion gründet G. Fendler[6]) darauf, daß Curcumapapier durch konzentrierte Lösungen von Borsäure rascher rot gefärbt wird als durch schwächere Lösungen. Er hat auf Grund

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, Nr. 8. — [2]) Ibid., Nr. 5. — [3]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte 1906, Nr. 3. — [4]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, S. 61. — [5]) Ibid., S. 63. — [6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, Nr. 3.

von Versuchen mit verschiedenen Vergleichslösungen eine Tabelle aufgestellt, welche es ermöglicht, Mengen von 0,001 bis 0,2 Proz. Borsäure mit einiger Sicherheit abzuschätzen.

E. Baur und H. Barschall[1]) verdanken wir Untersuchungen zur Kenntnis des Fleischextrakts. Insbesondere wurden von ihnen Bestimmungen von Kreatin und Kreatinin ausgeführt und Versuche angestellt über den Ursprung der Bernsteinsäure in dem Fleischextrakt. Sie sind der Meinung, daß die Bernsteinsäure im Fleischextrakt fertig gebildet vorkommt und nicht erst nach Einwirkung von Säuren auf das Extrakt entsteht.

Hühnereier.

A. Manasse[2]) weist darauf hin, daß der Lecithingehalt im Hühnereigelb zwischen 6,18 und 9,96 Proz. schwankt, im Durchschnitt 9,41 Proz. beträgt, nicht, wie in den Vereinbarungen angegeben ist, 10,7 Proz.

Mehl.

Die quantitative Bestimmung des Mutterkornes im Mehl gründet R. Bernhart[3]) auf den Chitingehalt des Mutterkornes, welcher von ihm zu 2,3 Proz. gefunden wurde.

Gewürze.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Pentosen empfahl A. Jolles[4]) Überführung der Pentosen bzw. der Pentosan liefernden Substanzen durch Salzsäure in Furfurol — unter Vermeidung zu großer Mengen Salzsäure — und Zusatz einer gemessenen Menge Kaliumbisulfit, deren Überschuß mit Jodlösung zurücktitriert wird. Da die Umsetzung der Pentosen zu Furfurol quantitativ verläuft und dieses sich mit Kaliumbisulfit gemäß der Gleichung: $C^4H^3O.CHO + KHSO^3 = C^4H^3O.CH.OH.SO^3K$ umsetzt, so kann man aus dem Verbrauche von Bisulfit den Gehalt an Pentosan leicht berechnen. Untersuchungen über den Gehalt der Gewürze an Pentosanen stellten Hanus und Bien[5]) an, sie kamen dabei zu der Überzeugung, daß die Bestimmung der Pentosane ein gutes Mittel zum Nachweise mancher Verfälschungen biete.

E. Beckmann[6]) hat eine Methode zur Beurteilung von Gewürzen ansgearbeitet, welche darauf beruht, die Gewürze mit einem

---

[1]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte 1906, Nr. 3. — [2]) Biochem. Zeitschr. 1906, Nr. 3. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, Nr. 6. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, Heft 1. — [5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, Nr. 7. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, Nr. 20.

passenden Lösungsmitel (Äthylenbromid) zu extrahieren und durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung die Menge der in Lösung gegangenen Stoffe zu bestimmen.

Kaffee.

P. Waentig[1]) bestimmt im Kaffeeaufguß den Gehalt an Coffeïn, der in einer Tasse Kaffee von 150 g, hergestellt aus einem Aufguß von 300 g Wasser auf 15 g Kaffeepulver, 0,06 bis 0,1 g betrug. Zur Coffeïnbestimmung diente das von Katz angegebene Verfahren.

C. Wolff[2]) bestimmt den Gehalt an Coffeïn im Rohkaffee durch Extraktion desselben im Soxhletapparate mit Chloroform, Eindampfen und Bestimmung des Stickstoffs im Rückstande, da von den stickstoffhaltigen Stoffen dem Kaffee durch Chloroform nur das Coffeïn entzogen wird.

Die Firnisierung der Kaffeebohnen mit Lackharz beanstandet E. Schaer[3]), weil durch dies Harz, welches bekanntlich durch Vermittelung von Schildläusen auf sehr verschiedenen Bäumen oder Sträuchern erzeugt wird, auch auf Angehörigen der Familie der Euphorbiaceen entstehen kann, die bekanntlich vielfach scharfe, giftige Stoffe enthalten, weshalb eine Gewähr für vollständige Indifferenz aller verschiedenen Handelssorten des Lackharzes nicht vorliegt, weil schädliche Stoffe in das Harz übergehen können.

Kakao, Schokolade.

In Anschluß an den von H. Beckurts auf der Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker vorgetragenen Entwurf neuer Vereinbarungen für die Untersuchung und Beurteilung von Kakao, Schokolade und Kakaowaren ist die Kakaofrage im Berichtsjahre häufig erörtert worden. Namentlich stand der Fettgehalt des Kakaopulvers im Mittelpunkte der Erörterung. Bekanntlich hatte zuerst Juckenack auf die im Handel jetzt vorkommenden, stark entfetteten Kakaopulver (vgl. diesen Bericht 1905, S. 278) aufmerksam gemacht und betont, daß es nur erlaubt sein solle, der Kakaomasse so viel Fett zu entziehen, als zur Herstellung von Kakaopulver erforderlich sei. Ihm war Hueppe beigetreten, und deren Forderungen sind neuerdings durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen von R. O. Neumann[4]) über den Kakao in seiner Wirkung auf den Organismus bestätigt worden, wogegen Harnack u. a. der Forderung Juckenacks nicht beizutreten vermochten.

---

[1]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte 1906, Nr. 2. — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, Nr. 10. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906. — [4]) Ibid.

Fruchtsäfte.

In Himbeerrohsaft fand K. Kayser[1]) für 100 ccm: Weinsäure 0,18 bis 0,22 g, Citronensäure 0,655 bis 0,756 g, Äpfelsäure 0,22 bis 0,3 g, sowie flüchtige Säure, als Essigsäure berechnet, 0,045 bis 0,6 g.

Kunz und Adam[2]) fanden, daß in Früchten, welche Äpfelsäure und Citronensäure enthalten, Citronensäure stets in reichlicherer Menge vorhanden ist. Erdbeeren, Hollunderbeeren, Johannisbeeren und Preißelbeeren, sowie Pfirsiche enthalten nach ihren Untersuchungen keine Äpfelsäure, weshalb es sich empfehlen dürfte, den Gehalt an Säure in aus diesen Früchten hergestellten Fruchtsäften nicht wie bisher auf Äpfelsäure, sondern auf Citronensäure zu berechnen.

R. Kröger[3]) wies auf die Gesundheitsschädlichkeit der neuerdings als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte benutzten Ameisensäure hin. P. Hasse[4]) hat das Verfahren zur Berechnung des Stärkesirups in Fruchtsäften und Marmeladen von Juckenack beträchtlich vereinfacht und gekürzt.

Die Untersuchungen über den Gehalt an Asche und über die Alkalinität der Asche in den Himbeersäften sind in dem Berichtsjahre fortgesetzt worden. Zahlreiche Forscher haben ihre bz. Untersuchungsresultate in der Himbeersaftstatistik (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906) veröffentlicht und damit einen wichtigen Beitrag für die Beurteilung und Untersuchungen von Himbeerrohsäften und Himbeersäften geliefert.

Limonaden.

Bezüglich der Verwendung von Saponinen bei Herstellung von brausenden Getränken verlangt E. Schaer[5]), daß in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, physiologisch verschiedene Saponinsubstanzen in kleinen Mengen scharf zu unterscheiden, grundsätzlich die Anwendung von Saponinen bei kohlensäurehaltigen oder anderen Getränken untersagt werde, und für den Fall, daß aus irgend welchen Gründen eine vollkommene Ausschließung von Saponinen als Getränkzusatz nicht möglich sein sollte, nur solche Saponine zur Verwendung gelangen dürfen, welche von Fabriken mit einem pharmakologischen auf Tierversuche fußenden Attest über vollkommene physiologische Unschädlichkeit selbst in hohen Dosen, abgegeben werden.

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, Nr. 8. — [2]) Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins. 1906, Nr. 18. — [3]) Pharm. Ztg. 1906, Nr. 60. — [4]) Ibid., Nr. 74. — [5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906.

Wein.

Gibbs und James[1]) fanden unter 329 untersuchten Weinproben 39 arsenhaltig. Die größte aufgefundene Arsenmenge betrug 1 Teil in 20 Millionen Teilen Wein, so daß toxische Wirkungen durch den Arsengehalt ausgeschlossen erscheinen dürften. Verfasser nehmen an, daß durch das Besprengen der Reben mit arsenhaltigen Substanzen Arsen in den Wein gelangt. Auch weisen sie darauf hin, daß durch das Ausschwefeln der Fässer mit arsenhaltigem Schwefel oder durch das Ausspülen der Flaschen mit Bleikügelchen Arsen in den Wein gelangen kann.

Weinbeurteilung und Weingesetz lautete ein Vortrag von W. Fresenius[2]); R. Kayser[3]) sprach über die Reformbedürftigkeit des Weingesetzes, über welches inzwischen in einer Sachverständigenkonferenz im kaiserlichen Gesundheitsamte vom 8. bis 10. November beraten worden ist.

Wasser.

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 16. Juni 1906 einer im Reichsgesundheitsamte vorberatenen, mit umfangreichen Erläuterungen versehenen Anleitung für die Einrichtung, den Betrieb und die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen, welche nicht ausschließlich technischen Zwecken dienen, die Zustimmung erteilt und zugleich an die verbündeten Regierungen das Ersuchen gerichtet, diese Anleitung tunlichst zur Richtschnur dienen zu lassen. Die Anleitung ist in Fachzeitschriften abgedruckt worden.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, p. 1484. — [2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, S. 381.

Agrikulturchemie.

Von

A. Morgen und **G. Fingerling.**

Biographisches.

Am 28. Januar starb auf seinem Gute Stensjöholm in Schweden im Alter von 78 Jahren Professor Dr. Alexander Müller. Geboren im Jahre 1828, widmete er sich nach Absolvierung des Gymnasiums dem Studium der Chemie an der Universität Leipzig. Im Jahre 1851 erhielt er die Stelle eines Dozenten für Chemie an der Kgl. Gewerbeschule zu Chemnitz, und als solcher wurde er zwei Jahre später Vorsteher der damit verbundenen landwirtschaftlichen Versuchsstation. In dieser Eigenschaft beschäftigte sich A. Müller mit den verschiedensten Zweigen der landwirtschaftlichen Versuchstätigkeit: Über die chemische Zusammensetzung der Getreidearten bei verschiedenem Scheffelgewicht, über die Wirkung verschiedener Düngemittel auf die Vegetation der Gerste, über Kalk-Superphosphat, über Hefe, über den Einfluß des Abblattens auf die Vegetation der Rüben, über die Wärmebindung durch die Pflanzen bei der Bildung der organischen Substanz, über die Wirkung des Ackerbaues auf das Klima usw. Im Jahre 1856 erhielt er einen Ruf als Professor an die Kgl. schwedische Akademie der Landwirtschaft, die eine besondere agrikulturchemische Abteilung, verbunden mit einer Versuchsstation, errichtet hatte, deren Vorsteher er wurde. Es würde zu weit führen, die Verdienste im einzelnen schildern zu wollen, die A. Müller in seinem neuen Wirkungskreise sich erwarb durch seine ausgedehnten Forschungen auf den verschiedensten Gebieten der landwirtschaftlichen Versuchstätigkeit, sowie durch die Verbreitung agrikulturchemischer Kenntnisse und Forschungsergebnisse in Schweden. Im Jahre 1869 gab der Heimgegangene seine Stellung in Schweden auf und ließ sich in Berlin nieder. Hier widmete er sich der für die Großstädte

so wichtigen Frage einer möglichst nutzbringenden Verwertung der menschlichen Abfallstoffe und hat sich durch diese Arbeiten einen großen Ruf, sowie für die Stadt Berlin große Verdienste erworben. Im Jahre 1886 kehrte A. Müller nach Schweden zurück, wo er sich das Gut Stensjöholm erworben hatte, um es, allmählich ein praktischer Landwirt geworden, selbst zu bewirtschaften und zum Mustergut zu gestalten. Hier war ihm Gelegenheit gegeben, zu zeigen, wie sehr er es verstand, seine Theorien auch in die Praxis umzusetzen und die Richtigkeit der in seinen Schriften verfochtenen Lehren zu beweisen.

Am 17. März verschied zu Baden-Baden der langjährige Leiter der Agrikulturchemischen Versuchsstation der Landwirtschaftskammer der Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel, Geh. Reg.-Rat Professor Dr. A. Emmerling. Der Verstorbene wurde am 13. Juli 1842 zu Freiburg im Breisgau geboren, erhielt in Heidelberg, wohin seine Eltern übergesiedelt waren, seine Schulausbildung und widmete sich an der Freiburger Universität dem Studium der Chemie unter der Leitung seines Onkels, des Prof. Dr. v. Babo, dessen Assistent er nach erfolgter Promotion, Herbst 1866, wurde. Hierauf nahm er eine Assistentenstelle bei Bunsen an, die er bis zum Jahre 1869 bekleidete. Nachdem er sich noch unter Baeyers Leitung eingehend mit organischer Chemie beschäftigt hatte, erhielt er im Jahre 1870 die Stellung als Vorstand des neu gegründeten agrikulturchemischen Laboratoriums des derzeitigen Landwirtschaftlichen Generalvereins der Provinz Schleswig-Holstein, und vier Jahre später habilitierte er sich an der Kieler Universität als Privatdozent für Agrikulturchemie. Im Jahre 1882 erhielt er den Titel eines Professors. Die vielfachen Verdienste, die sich der Verstorbene durch die Praxis der Dünge- und Futtermittelkontrolle der Provinz Schleswig-Holstein und durch seine grundlegenden wissenschaftlichen Forschungen im Dienste der Landwirtschaft erworben hat, fanden überall Würdigung und Anerkennung. Die Zahl seiner Abhandlungen, die er hauptsächlich in dem Landwirtschaftlichen Wochenblatt für Schleswig-Holstein und in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen veröffentlichte, ist so groß, daß sich auch nur eine annäherde Wiedergabe derselben von selbst verbietet. Besonders erwähnt soll nur werden seine in wissenschaftlicher Hinsicht wohl hervorragendste Arbeit: Studien über die Eiweißbildung der Pflanze, die zu vollenden ihm nicht vergönnt war. Ferner hat der Verblichene seine ganze Kraft und sein ganzes Können in die Dienste des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche gestellt, und sein bewährter Rat und seine großen Erfahrungen spiegeln sich in vielen Beschlüssen des genannten Verbandes wieder. Wie weit Emmerlings Ruf auch über Deutschlands Grenzen gedrungen war, ging aus der

führenden Rolle hervor, die dem Heimgegangenen auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in der Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel eingeräumt wurde.

Atmosphäre und Wasser.

Wie schon früher, hat v. Seelhorst auch im verflossenen Berichtsjahre den Einfluß des Wassers als Vegetationsfaktor durch weitere Untersuchungen klargestellt. In seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Feuchtigkeitsverhältnisse eines Lehmbodens unter verschiedenen Früchten"[1]), hat der genannte Forscher die Ansprüche festgestellt, die die verschiedenen Kulturpflanzen an den Wasservorrat des Bodens stellen. Es ergab sich hierbei, daß:

1. Roggen das Land an Wasser in viel geringerem Grade erschöpft als Weizen;
2. der Klee das Land aufs äußerste an Wasser erschöpft;
3. Kartoffel und Erbsen am wenigsten Wasser gebrauchen und den Untergrund relativ feucht zurücklassen.
4. Dagegen stellte Hafer hohe Bedingungen an den Wasservorrat des Bodens und erschöpfte infolgedessen den Boden sehr.

Schließlich zieht v. Seelhorst die nötigen Schlußfolgerungen aus diesen Verhältnissen für die Fruchtfolge.

Ferner gibt v. Seelhorst einen „Beitrag über die Wasserverdunstung und den Wasserabfluß eines gebrachten Lehm- oder Sandbodens"[2]). Aus einer vergleichenden Gegenüberstellung des Wasserabflusses und der Wasserverdunstung der beiden Bodenarten geht hervor, daß die Menge des Drainwassers, wie vorauszusehen war, abhängig ist von der Größe der Verdunstung. Die Verdunstung wiederum wird beeinflußt durch die Höhe der Niederschläge, durch die jeweilige Trockenheit des Bodens, durch die Temperatur und Feuchtigkeit der Luft. Sandboden gab naturgemäß mehr Drainwasser ab als Lehmboden, auch verdunstete Sandboden zur heißen Zeit mehr Wasser als Lehmboden und infolgedessen kehrten sich die Verhältnisse hinsichtlich des Drainwassers in den verschiedenen Jahreszeiten um.

In einer weiteren Abhandlung „Über den Wasserverbrauch von Roggen, Gerste, Weizen und Kartoffeln"[3]) gibt v. Seelhorst die gefundenen Resultate bekannt.

Auf Veranlassung des eben genannten Forschers hat Bünger eine eingehende „Untersuchung über den Einfluß ver-

---

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 54, 187. — [2]) Ibid., S. 313. — [3]) Ibid., S. 316.

schieden hohen Wasserverbrauchs des Bodens in den einzelnen Vegetationsstadien, bei verschiedenem Nährstoffreichtum, auf die Entwickelung der Haferpflanzen[1])" ausgeführt, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Boden.

Bekanntlich haben Untersuchungen des Bodens mittels chemischer Analyse auf seinen Vorrat an Pflanzennährstoffen in den meisten Fällen nur einen sehr bedingten Wert, da man auf diese Weise wohl den Gehalt eines Bodens an den einzelnen Pflanzennährstoffen feststellen kann, aber nicht, ob dieselben in assimilierbarer Form vorhanden sind. Adolf Mayer teilt nun ein „Beispiel davon mit, wie Bodenanalysen nützlich sein können"[2]). Es handelt sich in dem vorliegenden Falle um einen tropischen Boden (Sumatra), der eine schlechte Ernte lieferte. Als Ursache wurde durch die chemische Untersuchung der geringe Gehalt an Kali festgestellt. Nach Verabfolgung dieses Pflanzennährstoffs wurde die Tabakkultur zu einer gedeihlichen Entwickelung gebracht.

„Phosphorsäureversuche mit verschiedenen Bodenarten"[3]) publizierten W. Schneidewind, D. Mayer, H. Frese. Die Versuche bestätigen, daß im allgemeinen der Gehalt der Böden an Gesamtphosphorsäure einen Aufschluß über das Phosphorsäurebedürfnis der Böden nicht gibt, nur in einigen Fällen konnte die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure in Citronensäure einen Anhalt für das Phosphorsäurebedürfnis der Böden geben. Auch wurde die herrschende Ansicht über die Wirkung der einzelnen Phosphorsäureformen in den zugekauften künstlichen Düngemitteln (Superphosphat, Thomasmehl und Knochenmehl) in den verschiedenen Bodenarten durch diese Versuche bestätigt gefunden.

„Das Düngungsbedürfnis einiger typischer hessischer Böden und Versuche zur Ermittelung desselben"[4]) haben E. Haselhoff beschäftigt. Der Versuchsansteller konnte konstatieren, daß die geprüften Böden für eine Düngung mit Stickstoff, Phosphorsäure und Kali dankbar waren, vermochte aber keine Beziehungen aufzufinden zwischen dem durch die Analyse festgestellten Gehalt des Bodens an diesen Nährstoffen und dem Düngerbedürfnis desselben.

„Einige neue Eigenschaften des Ackerbodens"[5]) teilen in einer vorläufigen Mitteilung J. König, J. Hasenbäumer und E. Coppenrath mit. Sie studierten 1. das Verhalten des Bodens

---

[1]) Landw. Jahrb. 35, 941. — [2]) Journ. f. Landwirtschaft 54, 47. — [3]) Landw. Jahrb. 35, 927. — [4]) Fühlings landw. Ztg. 55, 73. — [5]) Landw. Versuchsstationen 64, 471.

beim Dämpfen, 2. die katalytische Kraft des Bodens, 3. den osmotischen Druck im Boden und stellen ausführliche Mitteilungen der Versuchsergebnisse in Aussicht.

Düngung.

Der vor einer Reihe von Jahren von Professor Franck in Charlottenburg dargestellte Kalkstickstoff hat bei seinem großen Interesse für die Landwirtschaft auch im Betriebsjahre zu weiteren Düngungsversuchen angeregt. So veröffentlichte Remy „Untersuchungen über die Wirkung des Kalkstickstoffs auf verschiedenen Bodenarten“[1]). Versuchsansteller bestätigt die schon mehrfach erzielten Erfolge auf schweren und mittleren Bodenarten, konnte aber gleichfalls die schädigenden Nebenwirkungen konstatieren, die schon von einer ganzen Reihe von Forschern auf leichten Sandböden beobachtet worden waren.

Wie im letzten Jahresbericht erwähnt, wird ein dem Franckschen Präparat ähnliches Produkt von der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln hergestellt und unter der Bezeichnung Stickstoffkalk in den Handel gebracht. Böttcher[1]) stellte nun „vergleichende Düngungsversuche mit dem Stickstoffkalk und dem Kalkstickstoff“[2]) an und fand, daß der Stickstoffkalk eine ähnliche Wirkung zeigte wie der Francksche Kalkstickstoff. Wie der Kalkstickstoff muß auch der Stickstoffkalk längere Zeit vor der Aussaat in den Boden gebracht werden, damit die pflanzenschädlichen Verbindungen erst zerstört werden; auch war die schädigende Wirkung auf die Keimung und Entwickelung der jungen Pflanzen in beiden Präparaten eine analoge. Obige Versuche kamen sowohl in Vegetationsgefäßen als auch auf freiem Felde zur Ausführung, und die erzielten Ergebnisse stimmten bei beiden Versuchsarten im großen und ganzen überein.

Einen irgendwie ins Gewicht fallenden Unterschied der Düngerwirkung des Kalkstickstoffs und des Stickstoffkalkes konnte auch F. Mach[3]) nicht feststellen, der bei seinen Versuchen auch die Nachwirkung dieser neuen Düngemittel näher studierte.

Wie schon früher berichtet, wird zu Notodden in Telemarken nach dem Birkeland-Eydeschen Prozesse der atmosphärische Stickstoff in der Weise gebunden, daß durch einen mittels starken Elektromagneten zu einer großen scheibenförmigen Flamme ausgebreiteten elektrischen Lichtbogen Luft gesaugt wird, durch dessen hohe Temperatur (etwa 3000 Grad) der atmosphärische Stickstoff oxydiert wird, die nitrösen Gase aber in eine Reihe von

---

[1]) Landw. Jahrb. 35, Ergänzungsband 4, 114. — [2]) Deutsche landw. Presse 1906, Nr. 289. — [3]) Fühlings landw. Ztg. 55, 830.

Steintürmen vom Wasser unter Bildung von Salpetersäure aufgenommen werden. Die Salpetersäure wird dann durch Sättigung mit Kalkstein in Calciumnitrat übergeführt. Der von der genannten Fabrik anfänglich dargestellte Salpeter war kristallinischer Natur mit einem Stickstoffgehalt von etwa 11,5 Proz., besaß jedoch den Nachteil, daß er infolge seiner Hygroskopizität schnell zerfloß und dadurch ein Ausstreuen unmöglich mochte. Um diesen Übelstand zu beheben, trocknete man das gewonnene Produkt mit kaustischem Kalk und gewann auf diese Weise ein Präparat, basischer Kalksalpeter genannt, daß $8^1/_2$ bis 9 Proz. Stickstoff enthielt, aber immer noch hygroskopisch war. Schließlich entwässerte man das gewonnene Calciumnitrat durch Schmelzen im eigenen Kristallwasser. Sebelien[1]) untersuchte nun die Hygroskopizität dieser verschiedenen Kalksalpeter und fand, daß bei der nötigen Vorsicht (Aufbewahren in trockenen Räumen, Verpacken in dichten Emballagen) der Kalksalpeter ebenso haltbar ist, wie der Chilisalpeter. Ferner stellte der genannte Forscher einige Düngungsversuche mit diesem neuen Stickstoffdüngemittel an und zog zum Vergleich sowohl Chilisalpeter, als auch Kalkstickstoff und schwefelsaures Ammoniak heran. Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß die Wirkung des Kalksalpeters derjenigen der äquivalenten Menge Chilisalpeter nicht viel nachstand, denselben zum Teil dort übertraf, wo eine Kalkdüngung von Einfluß war. Die Wirkung des Kalkstickstoffs dagegen betrug nur etwa 75 Proz. der Stickstoffwirkung des Chilisalpeters. Dasselbe Resultat hinsichtlich des Kalksalpeters war auch bei Feldversuchen zu konstatieren.

Einen „weiteren Beitrag zur Frage des Einflusses der Strohdüngung auf die Ernte[2])“ gibt v. Seelhorst. Schon in einer früheren Arbeit hatte sich genannter Forscher mit dahingehenden Untersuchungen beschäftigt und sich dabei die Fragen vorgelegt, ob die verschieden tiefe Unterbringung des Strohes einen Unterschied in der Zerstörung der stickstoffhaltigen Substanz herbeiführt, ob diese Verhältnisse abhängig sind von der größeren oder geringeren Durchlüftung des Bodens, ferner welcher Einfluß der Feuchtigkeit in dieser Beziehung zukommt und schließlich, wie die verschiedenen Bodenarten sich dabei verhalten. Versuchsansteller war dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß das tiefe Unterbringen des Strohes bzw. des strohigen Mistes eine starke Salpeterzersetzung und damit eine größere Schädigung der Vegetation bewirkt hat, als das flache. Ferner schien die Durchlüftung des Bodens ungünstig gewirkt zu haben. Größere Bodenfeuchtigkeit erhöhte die Erträge, hatte aber den Einfluß der Strohdüngung und Durchlüftung des Bodens auf die Zerstörung der stickstoff-

[1]) Journ. f. Landwirtschaft **54**, 159. — [2]) Ibid., S. 283.

haltigen Substanz nicht geändert. Die Wiederholung der Versuche bestätigte im wesentlichen diese Ergebnisse, und das mitgeteilte Versuchsmaterial füllt die Lücke aus, die der Versuchsansteller in seiner ersten Publikation zu finden glaubte.

„Über die Wirkung frischer Gründüngungspflanzen (Gemisch von Erbsen, Bohnen, Wicken) und Rübenkraut im Vergleich zum Salpeter“[1]) hat Schneidewind mit seinen Mitarbeitern Versuche angestellt, die ergaben, daß, entsprechend den praktischen Erfahrungen, die flach untergebrachten Pflanzensubstanzen bei der ersten Ernte eine etwas bessere Wirkung zeigten als die tief untergepflügten. Ferner zeigten diese Versuche, daß die Ausnutzung des Gründüngungsstickstoffs und des Rübenkrautstickstoffs nur ungefähr die Hälfte derjenigen des Salpeterstickstoffs betrug.

Von demselben Forscher liegen auch „Versuche über die Wirkung der Phosphorsäure hochprozentiger und niedrigprozentiger Thomasmehle“[2]) vor.

Bachmann vertritt in seinen „weiteren Ergebnissen von Düngungsversuchen mit Agrikulturphosphat“[3]) seine in früheren Arbeiten ausgesprochene Ansicht, daß die Verwendung des genannten Düngemittels zu guten Resultaten geführt hat.

O. Böttcher[4]) kann auf Grund seiner Versuchsergebnisse und der bisher bekannt gewordenen Versuche anderer Forscher dieser Ansicht nicht beipflichten und unterwirft die Bachmannschen Ergebnisse einer eingehenden und sehr beachtenswerten Kritik. Auf die sich hieraus entspinnende Polemik soll hier nur hingewiesen werden.

Die Überlegenheit des Thomasmehls über das Agrikulturphosphat konnte auch Clausen bei seinen „vergleichenden Düngungsversuchen mit Thomasmehl und Agrikulturphosphat“[5]) feststellen.

Oskar Löw gibt in seiner Arbeit: „Kalkdüngung und Magnesiadüngung[6])“ einen weiteren Beitrag zu seiner vielfach vertretenen Ansicht, daß bei der Frage einer Kalkdüngung nicht nur die allgemeine Beschaffenheit des Bodens, sondern auch das Mengenverhältnis zwischen Kalk und Magnesia in der Feinerde berücksichtigt werden müsse.

Pflanzenphysiologie.

Einen sehr wertvollen und hochinteressanten Beitrag „zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure“ liefert

[1]) Landw. Jahrb. 35, 923. — [2]) Ibid., S. 937. — [3]) Journ. f. Landwirtschaft 54, 301. — [4]) Deutsche landw. Presse 1906, Nr. 98. — [5]) Fühlings landw. Ztg. 55, 640. — [6]) Landw. Jahrb. 35, 527.

Walter Löw[1]) in einer umfangreichen Studie, die unseres Erachtens weitgehende Anhaltspunkte gewährt zum Entwurf eines wahrscheinlichen Bildes der in der Pflanze sich abspielenden Kohlensäureassimilation. Der Versuchsansteller benutzte bei der Synthese als Energiequelle die stille Entladung unter Bedingungen, die zu den von der Pflanze benutzten in bestimmten Beziehungen stehen. Bei dieser Versuchsanstellung gelang der Nachweis, daß Formaldehyd (und damit Kohlenhydrat) als direktes Reaktionsprodukt der feuchten Kohlensäure auftritt, wodurch die bekannte v. Bayersche Assimilationshypothese eine starke experimentelle Stütze erhält. Bei länger durchgeführten Versuchen setzte eine weitere, für die Assimilationsfrage wichtige Reaktion in nachweisbarem Umfange ein: die Bildung von Glykolaldehyd. Da der Glykolaldehyd nicht nur als der einfachste Zucker anzusprechen ist, sondern auch leicht in höhere Zucker (Dextrose und andere Hexosen) übergeht, so darf man wohl daraus den Schluß ziehen, daß er auch bei der natürlichen Assimilation ein sehr wichtiger Faktor der Kohlehydratsynthese sein dürfte. Schließlich fand Versuchsansteller, daß durch die Wirkung der stillen Entladung auf feuchte Kohlensäure zwei Wege der Synthese eingeschlagen werden, deren einer, wie eben erwähnt, zu Glykolaldehyd, der andere zu Acetaldehyd führt. Der erste Vorgang ist stets der Zerfall der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Aus Kohlenoxyd und Wasser wird Wasserstoff verfügbar, während die entstandene Kohlensäure aufs neue zerfällt. Kohlenoxyd und Wasserstoff sind einerseits die Ausgangsprodukte für Formaldehyd, Glykolaldehyd, Zucker, andererseits für Methan, Acetaldehyd, Alkohol, und durch weitere Reaktionen des letzteren mit Kohlensäure gleichfalls für Zucker. Verfasser erläutert die dargelegten Verhältnisse durch die chemischen Reaktionsformeln und teilt eingehend das bei seinen Versuchen gewonnene Zahlenmaterial mit, das seine Schlußfolgerungen stützt. Im Schlußabschnitt gibt der Versuchsansteller noch eine eingehende und gleichfalls sehr interessante Übertragung der Versuche auf biologische Vorgänge, auf die hier des beschränkten Raumes wegen nur hingewiesen werden kann.

Tierphysiologie.

Gelegentlich der letztjährigen Besprechung von Kellners epochemachendem Werke: „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere“, wurde rühmend hervorgehoben, daß dasselbe innerhalb neun Monaten zwei Auflagen erlebte. Daß das Interesse, welches

[1]) Landw. Jahrb. 35, 541.

dem vorzüglichen Buche von seiten der Wissenschaft wie der Praxis entgegengebracht wird, im Wachsen geblieben ist, geht aus dem Umstande hervor, daß schon nach weiteren zwei Monaten die dritte Auflage ausgegeben wurde. In dieser Auflage hat Kellner einige Kapitel unter Benutzung der inzwischen erschienenen Literatur vertieft und namentlich dem Kapitel über die Ernährung der Milchtiere eine Erweiterung zuteil werden lassen.

Die Anregung, die von diesem bahnbrechenden Werke ausging, hat denn auch im Berichtsjahre immer weitere Kreise gezogen. Vor allem trat die Diskussion über die Verwertung der amidartigen Verbindungen durch den tierischen Organismus wieder in den Vordergrund. Nach Kellner sind diese Stoffe für die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere insofern ohne Belang, als sie bei der Verbrennung im tierischen Organismus vollständig zersetzt werden und als Endprodukt nur Harnstoff, Kohlendioxyd und Wasser liefern. An dem Vorgang der Fettbildung bei der Mast hatten sie sich nach Kellners Versuchen nicht beteiligt und infolgedessen sprach er sie für diese Fälle nur als Wärmequelle an.

Da Kellner seiner Theorie über den Wert der Amide im wesentlichen die Erfahrungen mit einem typischen Vertreter der Gruppe, dem Asparagin, zugrunde legte, machte E. Schulze in einem Aufsatz: „Über den Nährwert der in den Futtermitteln enthaltenen nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen“[1]) darauf aufmerksam, daß sich die in den verschiedenen Futterstoffen enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen aus einem Gemisch dieser Stoffe zusammensetzen und daß manche dieser Verbindungen einen unter Umständen beträchtlichen Nährwert aufweisen könnten, wenn auch einige davon — und darunter das Asparagin — keinen oder nur eine geringe Rolle im Produktionsfutter spielen. Schließlich führt der genannte Forscher die Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet ins Feld, da wir mit unseren heutigen Mitteln nicht in der Lage sind, diese komplizierte Stoffgruppe vollständig zu trennen und daher auch nicht alle Glieder kennen.

Zwecks Prüfung der Kellnerschen Theorie unternahm das zootechnische Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin Fütterungsversuche mit Hunden. So vertritt C. Lehmann in seiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz im Tierkörper“[2]), gestützt auf seine Auslegungen des gewonnenen Zahlenmaterials, die Ansicht, daß die Bedingungen, unter welchen Amide dem Futter zugegeben werden, von großem Einfluß auf den Stickstoff-Stoff-

[1]) Journ. f. Landwirtschaft 54, 65. — [2]) Arch. f. Physiol. 112, 339.

wechsel sind. Durch die Verlangsamung ihrer Lösung im Speisebrei könne der Stickstoffbestand des Körpers besser erhalten und eventuell vermehrt werden. Lehmann hatte dabei seine Versuchsanordnung so gewählt, daß er Hunden das Asparagin einmal in eingehülstem Zustande, in einer anderen Versuchsreihe in gewöhnlicher Form reichte und durch Untersuchung von Kot und Harn den Stickstoffumsatz bestimmte. Ferner zog er aus diesen Versuchen den Schluß, daß alle bisherigen Fütterungsversuche mit Asparagin deshalb zu einem, für diesen Stoff ungünstigen Resultat geführt haben, weil bei ihnen das Amid direkt dem Futter beigegeben war, während es bei seinem natürlichen Vorkommen in den Futtermitteln in den Zellen eingeschlossen ist, oder, auf ein größeres Futtervolumen verteilt, der Resorption nur viel langsamer unterliegen kann, und deshalb vollständiger im Darm durch Bakterientätigkeit in komplizierte Stickstoffverbindungen übergeführt wird.

O. Kellner[1]) unterzog diese Versuche einer kritischen Betrachtung und wies darauf hin, daß die Deutung der Versuche durch Lehmann schon deshalb zu einer unrichtigen Schlußfolgerung führen müsse, weil der Versuchsansteller nicht beobachtet habe, daß die stickstoffhaltigen Produkte der Asparagin- und Albuminzersetzung nicht schon in 24 Stunden im Harn erscheinen. Kellner berechnet alsdann unter Berücksichtigung dieser allbekannten Tatsache aus den von Lehmann mitgeteilten Zahlen, daß die langsamere Auflösung des Asparagins, wenn es in Celluloidin eingebettet verzehrt wurde, den Stickstoffumsatz genau ebenso gesteigert hat, wie das ohne Einhüllung verzehrte Amid. An diese Kritik schloß sich eine eingehende Polemik[2]), die aber die Kellnerschen Darstellungen der tatsächlichen Verhältnisse nicht abzuschwächen vermochte.

Auf Veranlassung von C. Lehmann stellte auch W. Völtz Versuche an „über das Verhalten einiger Amidsubstanzen allein und im Gemisch im Stoffwechsel der Carnivoren“[3]). Als Versuchstier diente eine Hündin und es lag dem Versuchsplan die Idee zugrunde, daß angesichts der verschiedenen chemischen Konstitution und dem Vorwiegen des einen oder anderen Amides in den natürlichen Futtermitteln es nicht angängig sei, die mit Asparagin erzielten Versuchsergebnisse ohne weiteres auf alle Amide auszudehnen. Versuchsansteller reichte daher seinem Versuchstiere in den einzelnen Versuchsabschnitten verschiedene Amide und stickstoffhaltige Verbindungen (Asparagin, Ammonacetat, Acetamid, Glykokoll und Gemische derselben). Den Versuch begann und

---

[1]) Arch. f. Physiol. **113**, 480. — [2]) Ibid. **115**, 448 und 452. — [3]) Ibid. **112**, 413.

schloß eine amidfreie Fütterung. Der Autor leitet aus den bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen folgende Schlüsse ab:

„1. Amidstoffe verschiedener chemischer Konstitution zeigen in bezug auf die N- und Kalorienbilanz auch im Tierkörper ein verschiedenes Verhalten.

2. Die intraradikal, also fester gebundene NH_2-Gruppe (Glykokoll) wirkt weniger auf die Erhöhung des N-Umsatzes der Carnivoren als die chemisch leicht abspaltbare NH_2-Gruppe im Karboxyl (Acetamid).

3. Dieselbe N-Menge wird vom Tierkörper in Form eines Amidgemisches erheblich besser verwertet als in Form eines einzelnen Amidstoffes. Hieraus folgt, daß bei der Bewertung der Nahrungs- und Amidstoffe in ihrer Gesamtheit, wie wir sie in Nahrungs- und Futtermitteln antreffen, als Maßstab absolut nicht diejenigen Resultate dienen dürfen, welche in Fütterungsversuchen mit einer einzelnen Amidsubstanz erzielt worden sind.“

Auch diese Arbeit erfährt durch O. Kellner[1]) eine kritische Beleuchtung. Der Kritiker wirft Völtz willkürliche Änderung der tatsächlich gefundenen Zahlen vor und begründet in eingehender Weise diese Behauptung. An Stelle der Völtzschen Bilanzrechnung führt Kellner diejenige vor, die sich auf die in Wirklichkeit zum Ansatz gelangten Stickstoffmengen gründet. Aus dieser Berechnung geht hervor, daß, wie bei den Lehmannschen Versuchen, die Unterschiede in die Grenze der Fehler derartiger Versuche fallen. Auch an diese Kritik schließt sich eine Polemik, auf die hier hingewiesen werden soll[2]).

H. Lüthje[3]) suchte bei Versuchen über Eiweißsynthese im Tiere, die er nicht für erwiesen hält, denselben Zweck, Amidgemische zu verabfolgen, dadurch zu erreichen, daß er aus Kartoffeln einen Extrakt herstellte und diesen amidreichen Extrakt an Kaninchen verfütterte. Der Autor stellte fest, daß Stickstoffretention nur dann mit obigem Gemisch zu erzielen war, wenn zugleich große Mengen von Kohlenhydraten verabreicht wurden.

Günstiger beurteilt Kellner den Wirkungswert der Amide bei der Ernährung der Milchkühe in einem Aufsatz „Der gegenwärtige Stand der Fütterungslehre“[4]), da er bei Versuchen gefunden hatte, daß milchgebende Kühe die Amide zur Bildung von Milcheiweiß zum Teil verwerten können.

Dasselbe fand A. Morgen, nach einer Mitteilung auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart, bei der Verfütterung eines Amidgemisches in Form eines aus jungen Pflanzen hergestellten Sirups.

---

[1]) Arch. f. Physiol. 113, 480. — [2]) Ibid. 115, 452. — [3]) Ibid. 113, 547. — [4]) Kalender von Mentzels und von Lengerke 1907, Teil II, S. 70 ff.

Durch seine „Untersuchungen über die bisher beobachtete eiweißsparende Wirkung des Asparagins bei der Ernährung“[1]) gibt auch M. Müller einen Beitrag zu der Frage. Da bekanntlich Asparagin und andere Amide eine sehr geeignete Nahrung für Bakterien sind, sprach Zuntz die Hypothese aus, daß die Amidverbindungen das Eiweiß im Darmtraktus vor Zersetzung dadurch schützen können, daß sie in erster Linie von den Bakterien zur Nahrung gewählt werden. Durch die Versuche Müllers sollte diese Hypothese experimentell geprüft werden in der Weise, daß verschiedene, mit Pansenbakterien geimpfte Eiweißkörper mit und ohne Asparaginzusatz bei Bluttemperatur behandelt wurden und in verschiedenen Zeiträumen die Gärflüssigkeit auf ihren Gehalt an Eiweiß und Amiden geprüft werden sollte. Um die Nährwirkung der gewonnenen Produkte festzustellen, verabfolgte der Versuchsansteller dieselben einer Hündin. Der Autor zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse:

1. Die Pansenbakterien ziehen als stickstoffhaltige Nahrung das Asparagin den Eiweißkörpern anfangs vor, wodurch sie eiweißschützend wirken.

2. Die Pansenmikroben besitzen die Fähigkeit, sowohl Asparagin, als auch weinsaures Ammonium zur Synthese höher molekularer stickstoffhaltiger Körper zu verarbeiten, welche sich gewissen gebräuchlichen Fällungsmitteln gegenüber wie Pepton und Reineiweiß verhalten.

3. Mittels Pansenmikroben lassen sich in geeigneten Nährlösungen eiweißähnliche Körper aus Ammoniaksalzen gewinnen.

4. Beim Verfüttern dieser, von Pansenmikroben aufgebauten Eiweißkörper wurde eine Nährwirkung erzielt, die derjenigen des verfütterten Blutalbumins fast ebenbürtig war.

A. Morgen berichtet über seine weiteren, im Verein mit Beger und Fingerling angestellten Untersuchungen über die Wirkung der einzelnen Nährstoffe auf die Milchproduktion[2]), die im Jahre 1905 zur Ausführung kamen. Neben einer ergänzenden Feststellung der Wirkung des Nahrungsfettes sollte durch diese Versuche der Frage näher getreten werden, ob dem Proteïn eine ähnliche spezifische Wirkung zukommt, wie sie bei Verabfolgung von Fett bei jahrelangen Fütterungsversuchen festgestellt worden war. Die Versuche, die wieder mit Schafen zur Ausführung kamen, waren folgendermaßen eingerichtet:

Versuchsreihe 1. Zulage von Fett und Proteïn zu einer an diesen Nährstoffen knapp bemessenen Grundration mit weitem Nährstoffverhältnis.

---

[1]) Arch. f. Physiol. 112, 245. — [2]) Landw. Versuchsstat. 64, 93.

Versuchsreihe 2. Ersatz von Proteïn in einem proteïnreichen Futter mit engem Nährstoffverhältnis durch äquivalente Mengen Fett.

Schließlich wurde in einer dritten Versuchsreihe noch die Wirkung eines Schnitzelfutters mit Mischfutter, Normalfutter und extrahiertem Heu verglichen.

Bei diesen Versuchen wurden folgende Resultate erzielt: In der ersten Versuchsreihe bei knappem Futter: 1. Durch Zulage von Fett trat eine bedeutende Ertragssteigerung an Milch und Milchbestandteilen ein; die Zulage von Proteïn erhöhte zwar den Ertrag an Milchtrockensubstanz, Zucker, Mineralstoffen und stickstoffhaltigen Stoffen noch mehr, den an Milchfett dagegen etwas weniger als die Fettzulage. Die Zulage beider Nährstoffe zu gleicher Zeit wirkte günstig auf den Ertrag an Milch und Milchbestandteilen.

2. Das Nahrungsfett zeigte auch bei diesen Versuchen wieder eine spezifische Wirkung auf die Bildung von Milchfett, eine Eigenschaft, die dem Proteïn nicht eigen zu sein scheint. Dieser spezifische Einfluß des Nahrungsfettes auf die Bildung des Milchfettes kam auch wieder bei der Refraktometerzahl zum Ausdruck; dagegen blieben die Zulagen von Proteïn auch in dieser Beziehung wirkungslos.

Ähnlich gestaltete sich das Ergebnis in der zweiten Versuchsreihe. Auch hier wirkte Proteïn günstiger auf den Ertrag als Fett, aber die dem Nahrungsfett eigene spezifische Wirkung auf die Fettproduktion wurde wieder vermißt. Ferner zeigte sich, daß Nahrungsfett, in nicht zu großen Gaben dargereicht, ein für die Produktion von Milch und besonders Milchfett geeigneteres Material ist als Kohlenhydrate.

Aus den Ergebnissen der dritten Versuchsreihe lassen sich folgende Sätze ableiten:

1. Das unter Verwendung von Trockenschnitzeln hergestellte Futter war dem normalen gleich in seiner Wirkung auf den Ertrag an Milch und Milchbestandteilen, sowie auf die Zusammensetzung der Milch. Dagegen war das Schnitzelfutter dem Mischfutter in jeder Beziehung überlegen, wenn auch diese Überlegenheit hinsichtlich des Ertrages an Milchbestandteilen nur gering war.

2. Die Zulage von Fett zum Schnitzelfutter wie zum Mischfutter zeigte wieder die schon oben besprochene spezifische Wirkung.

3. Das mit Äther extrahierte Heu hatte nach Zugabe der fehlenden Nährstoffe die gleiche Wirkung wie das ursprüngliche Heu.

4. Die Beigabe von 1 bis 2 g Lecithin zum fettarmen oder fetthaltigen Mischfutter beeinflußte günstig den Ertrag an Milch-

und Milchbestandteilen sowie das Lebendgewicht, wirkte aber nur bei fettarmem Futter auf die Milchfettproduktion ein.

Den günstigen Einfluß, den das Nahrungsfett auf die Bildung des Milchfettes ausübt, konnte auch G. Fingerling bei seinen Versuchen „über den Einfluß fettreicher und fettarmer Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion bei verschiedenem Grundfutter“ [1]) dartun. Diese Versuche, die mit Ziegen zur Ausführung kamen und denen die Kellnerschen Stärkewerte zugrunde gelegt waren, ergaben, daß durch Austausch des fettarmen Kraftfuttermittels (Gerstenfuttermehl) gegen ein fettreiches (Reismehl) der Fettgehalt der Milch sowohl absolut wie prozentisch gesteigert wird. Dieser Einfluß der fettreichen Ration äußerte sich jedoch nur in einer spezifischen Wirkung auf das Milchfett. Ferner konnte Versuchsansteller die Beobachtung machen, daß die auftretenden Unterschiede zwischen den Erträgen an Fett, die bei der fettreicheren Fütterung gegenüber der fettärmeren erhalten wurden, desto prägnanter ausfielen, je größer die Differenz der in der Ration verabfolgten Fettmenge war. Durch Beigabe von fettreichem Kraftfutter konnte außerdem minderwertiges und für die Ernährung des Milchviehes weniger geeignetes Futter (beregnetes Heu usw.) normalem Wiesenheu, das durch ein fettärmeres Kraftfuttermittel auf mittleren Fettgehalt gebracht war, hinsichtlich der Wirkung auf die Milchabsonderung sehr nahe gebracht werden. Schließlich konstatierte Versuchsansteller, im Einklang mit den Ergebnissen seiner früheren Untersuchungen, die günstige Wirkung eines gewürzreichen Futters auf die Milchsekretion.

Zwecks Feststellung der Wirkungsweise verschiedenartiger Nahrungsfette in emulgierter und nichtemulgierter Form auf die Milchsekretion hat C. Beger [2]) Fütterungsversuche ausgeführt, über die er in einer vorläufigen Mitteilung berichtet. Die Versuche ergaben, daß Erdnußöl gegenüber Palmkernöl und Heufett den Ertrag an Milch, Milchtrockensubstanz und Fett gesteigert hat, in dieser Eigenschaft aber noch durch Butterfett übertroffen wurde. Was die Wirkung des Fettes, in Emulsionsform und in Substanz verabfolgt, betrifft, so hat das emulgierte Fett sich dem Fett in Substanz etwas überlegen gezeigt.

Hansen hat die spezifische Wirkung vom Kokoskuchen, Palmkernkuchen, entöltem Palmkernmehl, Maizena und Weizenkleie auf die Milchsekretion durch Fütterungsversuche mit Milchkühen eruiert. Da bei Ausführung der früheren Versuche [3]) Kellners Werk noch nicht vorlag, waren die den Tieren gereichten Rationen nur auf Grund der verdaulichen Nährstoffe berechnet worden. Um nun

---

[1]) Landw. Versuchsstat. 64, 299. — [2]) Ibid., S. 249. — [3]) Landw. Jahrbücher 35, 125.

feststellen zu können, wie sich die Ergebnisse bei Benutzung der Kellnerschen Stärkewerte gestalten würden, hat der Versuchsansteller die Versuche von neuem[1]) ausgeführt mit folgenden Resultaten:

„1. Bei gleichem Gehalt an Stärkewert wirken verschiedene Futtermittel in ungleichem Maße auf den Milchertrag ein.

2. Die Futtermittel haben unabhängig vom Nährstoffgehalt spezifische Wirkungen auf die Milchproduktion, die in kleinerem Grade in der Milchmenge, in viel höherem Maße in dem Fettgehalt der Milch zum Ausdruck kommen.

3. Sesamkuchen, Mohnkuchen und Baumwollsaatmehl haben etwas ungünstiger auf die Milchmenge eingewirkt als Erdnußkuchen. Rapskuchen hat die Milchmenge etwas günstiger beeinflußt, und Kokoskuchen, Palmkuchen und Leinkuchen stehen mit den Erdnußkuchen annähernd auf gleicher Stufe. Von wesentlicher Bedeutung sind alle diese Unterschiede aber nicht.

4. Der prozentische Fettgehalt der Milch wird durch Palmkernkuchen und Kokoskuchen gesteigert, durch Mohnkuchen herabgedrückt. Leinkuchen, Sesamkuchen und Rapskuchen wirken wie Erdnußkuchen. Baumwollsaatmehl hat eine etwas bessere Wirkung als Erdnußkuchen. Reisfuttermehl schädigt den Fettgehalt der Milch.

5. Hieraus ergibt sich, daß die tägliche Fettmenge durch Kokos- und Palmkuchen wesentlich größer ist als durch Erdnußkuchen. Auch Leinkuchen und Baumwollsaatmehl übertreffen die Erdnußkuchen, bei Rapskuchen ist das nur in bescheidenem Maße zutreffend. Sesam- und ganz besonders Mohnkuchen, wie auch Reisfuttermehl wirken nachteilig auf die Fettabsonderung ein."

Von großem Interesse ist ferner ein ausführlicher Aufsatz aus der Feder von M. Hindhede-Skanderborg[2]), der in geistreicher Weise die dänische Fütterungsweise mit der deutschen vergleicht und unter anderem dabei die Ansicht vertritt, daß die Wolffschen Normen für Milchkühe, nach denen in Deutschland gefüttert werde, hinsichtlich des Eiweißes zu hoch sind.

Verfasser glaubt, daß dieses seinen Grund darin hat, daß die Verdauungskoëffizienten des Eiweißes dadurch zu niedrig gegriffen sind, daß die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte aus dem Kot nicht eliminiert werden können. Obwohl dem Verfasser neues Versuchsmaterial nicht zur Verfügung steht, ist die Abhandlung doch sehr anregend und jedenfalls beachtenswert.

Ein ähnlicher Standpunkt wird in der „60de Beretning fra den kgl. Veterinär- og Landbohojskoles Laboratorium for

[1]) Landw. Jahrb. 35, Ergänzungsband 4, 327. — [2]) Milchwirtschaftl. Centralbl. 2, 49.

landökonomiske Forsög"[1]) eingenommen. Diese Ansichten basieren im Gegensatz zu der vorhergehenden Arbeit jedoch auf Stoffwechselversuchen mit Milchkühen, bei denen Kot und Harn quantitativ aufgefangen und untersucht wurden. Wenn auch gegen die in der Arbeit aufgeführten Anschauungen gewichtige Bedenken erhoben werden können, macht sie immerhin die von ihr ausgehende Anregung bemerkenswert.

„Der Nährwert und die Verdaulichkeit von Haferspelzen, Hirse- und Erbsenschalen"[2]) wurde von Honcamp durch Ausnutzungsversuche mit Hammeln festgestellt. Diese Fütterungsversuche zeigen, daß die Verdaulichkeit der Haferspelzen und Hirseschalen eine sehr geringe ist, so daß man diesen Materialien, die bekanntlich mit Vorliebe zum Verfälschen mit Kraftfuttermitteln, sowie als Aufsaugungsmaterial für Melasse dienen, einen Nährwert kaum zusprechen darf, da der hohe Rohfasergehalt und die ganze physikalische Beschaffenheit derselben eine sehr große Kau- und Verdauungsarbeit verlangen, so daß der in dem verdaulichen Teile enthaltene Produktionswert zur Bewältigung dieser Arbeit aufgebraucht wird. Bei den untersuchten Erbsenschalen fand Versuchsansteller dagegen eine relativ gute Ausnutzung der darin enthaltenen Nährstoffe, so daß man dieses Material mindestens auf gleiche Stufe mit den zugehörigen Stroharten stellen muß, wenn sie nicht in vielen Fällen dieselben übertreffen werden.

---

[1]) Biedermanns Centralbl. 36, 35. — [2]) Landw. Versuchsstationen 64, 447.

Brenn- und Explosivstoffe.

Von

C. Haeussermann.

Brennstoffe.

Wärmemessung. Die im Laufe der letzten Jahre wiederholt erörterte Frage nach der Brauchbarkeit des Parrschen Kalorimeters kann nunmehr als endgültig entschieden angesehen werden, nachdem, wie früher Langbein, so nun auch Constam und Rougeot[1]) auf Grund sorgfältiger Untersuchungen die geringe Zuverlässigkeit der mit diesem Apparate erhaltenen Werte dargetan haben.

Zugunsten der Benutzung der kalorimetrischen Bombe für technische Zwecke hat sich auch O. Mohr[2]), jedoch ohne im übrigen etwas neues beizubringen, geäußert, während D. Aufhäuser[3]) die beim Arbeiten mit derartigen Kalorimetern auftretenden Fehlerquellen besprochen und Mittel zu ihrer Verhütung angegeben hat.

Zur Bestimmung des Heizwertes flüssiger Brennstoffe ist das Bombenkalorimeter nur wenig geeignet, da die jedesmaligen Vorbereitungen einen großen Zeitaufwand erfordern. Es wird deshalb alle, die häufig oder auch nur gelegentlich Bestimmungen dieser Art auszuführen haben, eine Mitteilung E. Glingers[4]) interessieren, aus welcher hervorgeht, daß das Junckerssche Kalorimeter bei Benutzung einer rationellen Brennerkonstruktion, insbesondere des Primusbrenners, ohne sonstige Änderungen auch für flüssige Heizstoffe brauchbar ist und als durchaus zuverlässig empfohlen werden kann.

Neue Gaskalorimeter sind von J. W. Bain und J. W. Bathen[5]), sowie von E. Gräfe[6]) und von Raupp[7]) konstruiert worden; doch

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1796; s. auch Lunge u. Grossmann, ibid., S. 1963. — [2]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 960. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 89. — [4]) Ibid., S. 1422. — [5]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 201. — [6]) Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1, 320. — [7]) D. R.-P. 141 831.

scheint nur das von dem zuletzt genannten Erfinder angegebene Instrument in einzelnen Leuchtgasfabriken Eingang gefunden zu haben. Dasselbe beruht darauf, daß die durch einen festen Körper geleitete Wärme einer gewissen Zeit bedarf, um von der Erzeugungsstelle bis zu einer zweiten, in einem gewissen Abstande befindlichen Stelle fortzuschreiten und deren Temperatur um ein bestimmtes Maß zu erhöhen. Die Zeitdauer wird um so kürzer sein, je größer der Temperaturunterschied zwischen beiden Stellen ist[1]). Ob aber das Rauppsche Kalorimeter denselben Grad von Genauigkeit, wie das Junckerssche verbürgt, muß vorläufig stark bezweifelt werden.

Weniger zahlreich sind die Mitteilungen, welche sich auf Mittel zum Messen extremer Temperaturen beziehen, und ist in dieser Richtung nur auf einen Vortrag von E. Keppeler[2]) über die Verwendung der Strahlungsgesetze zum Messen hoher Temperaturen sowie auf die Beschreibung eines für sehr tiefe Temperaturen geeigneten Thermometers aufmerksam zu machen, das auf der Bestimmung der Tension beruht, welche eine kleine Menge flüssigen Sauerstoffs bei der zu messenden Temperatur besitzt[3]).

Holz. Um den steigenden Bedarf der Papierindustrie an Zellstoff zu decken, ist neuerdings vorgeschlagen worden, neben den seither benutzten Holzarten auch andere Materialien, wie Schilf, Binsen, Maisstengel, Zuckerrohr und selbst Kartoffelkraut auf Cellulose zu verarbeiten, ohne daß jedoch bis jetzt über die in dieser Richtung erzielten Resultate Zuverlässiges in die Öffentlichkeit gedrungen ist[4]).

Trotz zahlreicher Untersuchungen, unter welchen diejenigen Klasons besondere Beachtung verdienen[5]), sind die Vorgänge beim Sulfitkochprozeß noch nicht in vollkommen befriedigender Weise aufgehellt. Dies erklärt sich u. a. dadurch, daß über die Konstitution der Cellulose und in noch höherem Maße über die des Lignins Zweifel bestehen, wenn auch A. G. Green und A. G. Perkin[6]) die gewöhnliche Cellulose als ein kolloidales Aggregat einer großen Anzahl von Molekülen der Formel

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH{-}CH(OH) \\ |\qquad\qquad >O\ \ >O \\ CH(OH).CH{-}CH_2 \end{array}$$

angesehen wissen wollen, während das unstreitig kohlenstoffreichere Lignin nach J. König[7]) wie nach Gross, Bevan und Beadle

[1]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1840. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 127. — [3]) A. Stock u. C. Nielsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2066. — [4]) A. Klein, Chem.-Ztg. 1906, S. 1260. — [5]) Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1266. — [6]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 321. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3568 (1906).

als aus Cellulose durch Einlagerung von Methoxyl- oder Äthoxyl- bzw. Acetylgruppen entstanden zu denken ist[1]).

Daß die Zusammensetzung der bei dem Mitscherlichschen und bei dem Ritter-Kellnerschen Sulfitverfahren abfallenden Laugen annähernd die gleiche ist, hat H. Krause[2]) nachgewiesen, indem er einzelne Bestandteile dieser Laugen, insbesondere Pentosen, Hexosen, Furfurol usw. isolierte bzw. den Gehalt der Laugen an diesen Substanzen quantitativ bestimmte. Ein allgemein brauchbares Verfahren zur Unschädlichmachung der von den Sulfitcellulosefabriken produzierten Abwässer ist auch heute noch nicht bekannt, indem die Angabe von J. H. Vogel[3]) und von H. Schreib[4]), daß beim stoßweisen oder unterbrochenen Einleiten derselben in einen Flußlauf die sonst so massenhaft auftretenden Pilzwucherungen ausbleiben, noch der Bestätigung bedarf.

Im Gegensatz hierzu machen sich die Abwässer der Natroncellulosefabriken[5]) nur selten in nachteiliger Weise bemerkbar, was damit zusammenhängt, daß die Wiedergewinnung des in diesen Laugen enthaltenen Alkalis keine besonderen Schwierigkeiten bietet.

Ob sich die Holzcellulose auch zur Fabrikation der Celluloseacetate eignet, die neuerdings in ansehnlichen Quantitäten zur Herstellung von Kunstfäden, von Films, von wasserdichten Überzügen usw. benutzt werden, läßt sich aus der Literatur nicht mit Sicherheit ersehen. In der Mehrzahl der Patentschriften und insbesondere auch in der zusammenfassenden Abhandlung von H. Ost[6]) ist fast nur von Baumwolle und von Papier als Ausgangsmaterialien die Rede, und werden diese Stoffe entweder direkt oder, nachdem sie zuvor durch kurz andauernde Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Girardsche Hydrocellulose umgewandelt sind, der Acetylierung unterworfen. Hierzu kann man sich sowohl des Acetylchlorids bei Gegenwart von Magnesium- oder Zinkacetat, als auch des Essigsäureanhydrids, dem dann Chlorzink oder sehr wenig konzentrierte Schwefelsäure[7]) und eventuell auch Eisessig zugesetzt wird, bedienen, und ist der Eisessigzusatz speziell bei nicht zuvor hydrolysierter Baumwolle usw. angezeigt[8]).

---

[1]) Eine tabellarische Zusammenstellung der Farbreaktionen des Lignins mit Aminen und Phenolen hat E. Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 321 veröffentlicht. — [2]) Die Chem. Industrie 1906, S. 217. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 752. — [4]) Ibid., S. 1302. — [5]) Über die auf dem verschiedenen Harzgehalt beruhende Unterscheidung der Natron- von der Sulfitcellulose s. C. Schwalbe, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1784. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 993. — [7]) An Stelle von Schwefelsäure ist auch Dimethylsulfit vorgeschlagen worden. Engl. Patent vom 12. Mai 1905. Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 346. Bei Gegenwart von viel Schwefelsäure entstehen gemischte Schwefelsäure-Essigsäureester, D. R.-P. 153 350. — [8]) Außer in dem hauptsächlich als Lösungsmittel benutzten Chloroform lösen sich diese Acetate nach D. R.-P. 175 379 auch in Acetylentetrachlorid.

Nach Ost stellen die so erhaltenen Produkte, sofern sie viskose Lösungen geben und damit technisch brauchbar sind, stets Triacetate dar; doch sind diese Triacetate in keinem Falle Acetylderivate der unveränderten Cellulose, sondern einer Hydrocellulose, deren Zusammensetzung etwa der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ entspricht.

In der schon früher gestreiften Frage der Verwendung des Holzes zur Spiritusfabrikation [1]) hat in der letzten Zeit nur wenig verlautet und ist hier nur zu bemerken, daß nach den Mitteilungen der Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes für das Jahr 1905/06 aus 100 kg Holz 6,8 kg Alkohol erhalten werden können, während nach einer anderen Quelle Torf von 62 Proz. Wassergehalt auf je 100 kg Trockensubstanz berechnet 6,5 bis 7 Liter absoluten Alkohol liefert [2]).

Holzkohle. Über Neuerungen auf dem Gebiete der Holzverkohlung hat M. Klaar [3]) berichtet und insbesondere dargelegt, wie günstig die Ausbeute an Holzgeist und Essigsäure durch Verwendung von vorgetrocknetem Holz, durch das Arbeiten mit horizontalen Großraumretorten, durch das Absaugen der unkondensierbaren Gase, sowie durch die rationelle Abscheidung des Teers beeinflußt wird.

Torf. Wenn auch die Frage nach der Überführung des Ammoniaks in Salpetersäure angesichts der neuerdings auf dem Gebiete der Stickstoffaktivierung erzielten Erfolge an Bedeutung verloren hat, so darf doch nicht unerwähnt bleiben, daß sich nach Müntz und Lainé [4]) der Torf als ein vorzügliches Substrat für die Nitrifikation von Ammoniumsulfatlösungen erwiesen hat und in dieser Hinsicht der Torfkohle weit überlegen ist. Innerhalb 24 Stunden ließen sich mittels 1 cbm grob zerkleinerten, mit Calciumcarbonat gemengten und geimpften Torf 6,55 kg Nitrate erhalten, was einer Jahresproduktion von 48000 t pro 1 ha Torffläche entsprechen würde [5]).

Braunkohle. Mit Studien über die Entstehung des Pyropissits und der Schweelkohle hat sich M. Reinhold [6]) beschäftigt und das Ergebnis derselben dahin zusammengefaßt, daß diese Substanz das nach der Verwesung der Cellulose übrig gebliebene Wachsharz von Pflanzen ist, aus welchen unter Vertorfungserscheinungen die Feuerkohle entstand, während die Schweelkohle den Übergang zwischen Pyropissit und Feuerkohle darstellt [7]).

Die durch Behandeln der Braunkohle mit verschiedenen Lösungs-

---

[1]) Dieses Jahrb. 1904, S. 363. — [2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 770; s. ferner Repert. 1907, S. 50. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1319. — [4]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 271. — [5]) Gewinnung von Ammoniak aus Torf, D. R.-P. 175401, 180141. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 348. — [7]) Daß Braunkohlenteeröle optisch aktiv sind, haben Krey und Fischer, Chem.-Ztg. 1905, S. 288 mitgeteilt, und ist diese Tatsache neuerdings von Walden, ibid. 1906, S. 391 besonders hervorgehoben worden.

mitteln, wie Benzol, Äther, Pyridin usw. erhältlichen Extrakte sind von E. Gräfe[1]) auf ihren Heizwert und von C. Hübner[2]) auf ihre näheren Bestandteile untersucht worden, wobei der zuletzt genannte Forscher neben Huminsäuren usw. auch Körper von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$ isoliert hat, welche bei der Destillation wahrscheinlich in Kohlenoxyd und Paraffine gespalten werden.

Auch zur Kenntnis der Schweelgase hat E. Gräfe[3]) wertvolle Beiträge geliefert, indem er das Vorkommen von Homologen des Methans in diesen Gasen nachgewiesen und außerdem gezeigt hat, daß die letzteren wie auch das Kohlenoxyd aus dem Bitumen, die Kohlensäure und der Wasserstoff dagegen aus der eigentlichen Kohlensubstanz entstehen[4]).

Steinkohle. Im weiteren Verlaufe seiner bereits im vorigen Jahrgange[5]) erwähnten Studien über die fossilen Kohlen ist Ed. Donath[6]) zu der Ansicht gelangt, daß speziell bei der Bildung der Steinkohle in den meisten Fällen eine Druckdestillation stattgefunden hat, worauf die entstandenen Produkte sich weiter veränderten und dann in diesem Stadium größtenteils zurückgehalten wurden. Hierdurch sowie durch das Vorhandensein von Abbauprodukten der in dem ursprünglichen Material enthaltenen Proteïnstoffe erklärt er sich auch die Eigenschaft des Backens, die manche Kohlen in ausgesprochenem Maße besitzen. Diese Ansichten werden zweifelsohne auch von anderer Seite geteilt und dürften kaum auf Widerspruch stoßen. Die übrigen Mitteilungen, welche über Steinkohlen vorliegen, sind von geringerer Wichtigkeit; sie haben bestimmte Vorkommen[7]), einen neuen Vorschlag zur Klassifikation[8]) sowie Methoden zur Untersuchung oder Heizwertbestimmung[9]) zum Gegenstand.

Feuerungstechnik. Durch eine große Anzahl von sorgfältig durchgeführten Dauerversuchen mit englischen und mit westfälischen gasreichen Steinkohlen ist der Nachweis erbracht worden[10]),

---

[1]) Chem-Ztg., Repert. 1906, S. 266. — [2]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 180. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 349. — [4]) Weiterhin ist von Gräfe, Chem.-Ztg. 1906, S. 298 ein Verfahren zur Unterscheidung des Braunkohlenpechs von anderen Pechen ausgearbeitet worden; s. auch Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1785. — [5]) S. 350. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 657. — [7]) Ossendowski, Die fossilen Kohlen des fernen Ostens Rußlands: Chem. Centralbl. 1906, II, S. 456; Steinkohlenvorrat des Dombrowobeckens in Russ.-Polen: Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 127. — [8]) S. W. Parr, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1786. — [9]) Constam u. Rougeot, Chem. Methoden zur Beurteilung von Steinkohlenbriketts: Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 178. Dennstedt u. Hasler, Vereinfachte Elementaranalyse für Steinkohlenbriketts: Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasservers. 49, 45. Neumann, Schwefelbestimmung: Chem. Centralbl. I, S. 1049. Benda, Verkokungsprobe: Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 183. Hart, Absorptionsvermögen verschiedener Kohlensorten für Jod: Chem.-Ztg. 1906, S. 1203. — [10]) Untersuchungen des Vereins für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung in Hamburg, durchgeführt unter Leitung von F. Haier. Berlin, Julius Springer, 1906. Siehe ferner Niederstadt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 142.

daß auch die einfache Planrostfeuerung ein beinahe rauchloses und doch ökonomisches Arbeiten gestattet, wenn die Feuerbrücke mit Durchbrechungen versehen ist, welche nach jeder frischen Beschickung Sekundärluft in regulierbarer Weise zuzuführen erlauben. Unter dieser Voraussetzung ist selbst das Beschicken des Rostes durch mechanische Hilfsmittel, wie Wurfapparate usw., dem von Hand nur wenig überlegen.

Von mechanischen Beschickungsvorrichtungen finden neuerdings neben den bereits früher erwähnten namentlich der Kettenrost System Dürr[1]) und die von den Guilleaumewerken[2]) konstruierte Unterfeuerung Beachtung. Der Kettenrost besteht im wesentlichen aus einem in Form endloser Ketten ausgebildeten Rost und einem damit verbundenen Rostwagen nebst Fülltrichter und Antriebsmechanismus, während die Guilleaumesche Unterfeuerung sich von den sonst üblichen Einrichtungen hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß die frischen Kohlen nicht über die brennende Schicht gestreut, sondern mittels eines durch Dampf bewegten Plungerkolbens unter das Feuer geschoben werden, so daß die Destillationsprodukte gezwungen sind, die glühende Kohlenschicht zu passieren und die zu ihrer Verbrennung erforderliche hohe Temperatur anzunehmen. Die gleichfalls rauchlos arbeitende Kohlenstaubfeuerung hat bis jetzt nur in einzelnen Industriezweigen, insbesondere in der Cementfabrikation zum Heizen der Drehrohröfen Eingang gefunden; doch verspricht sich auch in diesem Falle C. Naske[3]) von dem Ersatz des Kohlenstaubes durch Heizgas große Vorteile.

Zur Überführung geringwertiger, namentlich auch bituminöser Kohlen in Heizgas unter gleichzeitiger Gewinnung des im Rohmaterial enthaltenen Stickstoffs in Form von Ammoniak liegt in dem bereits früher erwähnten Verfahren von Mond, bei welchem der kleinere Teil der Kohle zwecks Erzeugung der Zersetzungstemperatur mittels atmosphärischer Luft, der größere mittels Wasserdampf verbrannt wird[4]), ein wenigstens unter gewissen Voraussetzungen gangbarer Weg vor, und es ist nur zu wünschen, daß dieser Modus der Ausnutzung anderweitig kaum verwertbarer Naturprodukte immer weiter vervollkommnet werden möge.

Neben Steinkohlen werden neuerdings mehr wie bisher auch Braunkohlen und Torf in vergaster Form zum Betrieb von industriellen Feuerungsanlagen und von Explosionsmotoren benutzt, und sind speziell zum Vergasen dieser Materialien bestimmte Genera-

[1]) Konstruktion der Düsseldorf-Ratinger Röhrenkesselfabrik vorm. Dürr u. Co. in Ratingen bei Düsseldorf. — [2]) G. m. b. H. in Neustadt a. d. Haardt. — [3]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 531; s. ferner Jabs, ibid., S. 883 und außerdem Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 35, 188, 189. — [4]) N. Caro, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1569.

toren von H. Neumann[1]) sowie von E. Brauss[2]) beschrieben worden[3]). Wie sehr der Gasmotorenbetrieb der direkten Verfeuerung der Kohle unter dem Dampfkessel in ökonomischer Hinsicht überlegen ist, erhellt aus der nachstehenden Zusammenstellung, in welcher die Leistungen einer mit „Dampf" und einer mit „Gas" arbeitenden Pumpenanlage verzeichnet sind:

	Arbeitsleistung in gehobenem Wasser auf 1 Wärmeeinheit in Meterkilogramm	Gesamtwirkungsgrad in Proz.
Dampfmaschine, deren Kessel mit Steinkohlen von 7000 Wärmeeinheiten befeuert wurde	Probebetrieb: $\frac{349\,429}{7000} = 49,9$	11,6
	Dauerbetrieb: $\frac{283\,200}{7000} = 40,5$	9,5
Gasmotor, gespeist mit Generatorgas, das mit Braunkohlenbriketts von 4800 Wärmeeinheiten erzeugt wurde	Probebetrieb: $\frac{387\,000}{4800} = 80,6$	18,9
	Dauerbetrieb: $\frac{314\,000}{4800} = 65,4$	15,3

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß die Leistung einer mittels eines Dieselmotors[4]) betriebenen Pumpenanlage $\frac{123.6833}{10\,000} = 123,7$ m/kg pro 1 Wärmeeinheit oder 28,9 Proz. der Theorie betrug, und daß in diesem Falle beim andauernden Betriebe — im Gegensatz zur Dampfmaschine und Gasmotor — ebenso günstige Resultate erzielt wurden als bei dem besonders sorgfältig geführten und sich nur über wenige Stunden erstreckenden Probebetrieb[5]). In bezug auf die Berechnung des Nutzeffektes von Feuerungsanlagen ist zu berichten, daß für derartige Rechnungen nach E. Geipert[6]) die von Bunte[7]) angegebene Methode zu empfehlen ist, nachdem jetzt die hierfür erforderlichen zuverlässigen Pyrometer überall zur Verfügung stehen.

Der neben anderen Konstruktionen zur Bestimmung des Kohlensäure- und Sauerstoffgehaltes viel benutzte Orsatsche Apparat ist von Kleine[8]) und von C. Hahn[9]) wesentlich verbessert worden,

[1]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 722, 898. — [2]) Ibid., S. 916: Über den Braunkohlengasgenerator System Turks. H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 614. — [3]) Eine große elektrische Kraftstation, welche mit Torfgas betrieben wird und pro 1 PS-Stunde 0,8 bis 1,12 kg Torf erfordert, ist in Schweden seit einiger Zeit im Betrieb. Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 47. — [4]) Der Heizwert der benutzten Rohnaphta betrug 10000 Wärmeeinheiten. — [5]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1562. — [6]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1906, S. 437, 459. — [7]) Ibid. 1878, S. 68, 90. — [8]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1964. Das zu untersuchende Gas durchdringt die Absorptionsmittel und wird abgesaugt, ohne daß Hähne bedient werden. — [9]) Ibid., S. 212. Sehr zweckmäßige Anordnung des Meßgefäßes.

während H. Franzen[1]) als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas das Natriumhydrosulfit empfohlen hat.

Außer der Absorptionsmethode kommt für die Untersuchung der Abgase wie der Industriegase überhaupt die neuerdings von F. Haber[2]) ausgebildete optische Methode in Betracht, die darauf beruht, daß die Lichtbrechung eines Gasgemisches aus der Lichtbrechung der einzelnen Bestandteile und ihrem Partialdruck abgeleitet werden kann.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß K. Jurisch[3]) in den Abgasen einer Steinkohlenfeuerung Blausäure gefunden hat, was sich dadurch erklären dürfte, daß die Steinkohlen bei der trockenen Destillation unter anderen Cyan abspalten, und daß bei der gewöhnlichen Rostfeuerung zunächst eine trockene Destillation stattfindet.

Literatur: Jüptner, H. von, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Bd. I, Teil 2. Technische Feuerungen und Kälteerzeugung. Wien 1906.

Mohr, O., Feuerungstechnische Untersuchungen und deren Bedeutung für die Praxis. Berlin, Institut für Gärungsgewerbe, 1906.

Schultze, G. A., Theorie und Praxis der Feuerungskontrolle. Berlin, A. Seydel, 1905.

Leuchtgas. In ihren Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen haben Constam und Schläpfer[4]) durch eine große Reihe von Versuchen nachgewiesen, daß sich verschiedene Steinkohlensorten bei gleichen Destillationsbedingungen insofern gleichartig verhalten, als die brennbare Substanz des in der Retorte hinterbleibenden Koks annähernd stets dieselbe Zusammensetzung besitzt und die Summe der sauerstoffhaltenden Produkte des Gases mit dem Sauerstoffgehalt der zersetzten Kohle zunimmt.

Während bei diesen Versuchen die Temperatur der Retorte, in welche die zu entgasende Kohle eingegeben wurde, etwa 820° betrug und beim Chargieren auf 700° fiel, um nach etwa 20 Minuten die ursprüngliche Höhe wieder zu erreichen, hat E. Börnstein[5]) das Verhalten verschiedener Brennstoffe, insbesondere auch oberschlesischer, niederschlesischer und rheinisch-westfälischer Gaskohle bei langsam gesteigertem Erhitzen untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß die ersten brennbaren Gase frühestens bei 350° auftreten, sowie daß die in den späteren Stadien gewonnenen flüchtigen Zersetzungsprodukte reicher an Wasserstoff und ärmer an schweren Kohlenwasserstoffen sind, wie dieses auch für alle übrigen Steinkohlen zutrifft. Daß die Art des Erhitzens von nicht unerheblichem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2069 (1906.) — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1418. — [3]) Chem.-Ztg. 1906, S. 339. — [4]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1906, S. 741. — [5]) Ibid., S. 627.

Einfluß auf die Gasausbeute ist, bestätigt auch E. E. Sommermeier[1]); doch ist man in der Praxis aus äußeren Gründen gezwungen, bei möglichst hoher Temperatur zu arbeiten.

Die bereits im Jahrbuch für 1905 besprochenen Vertikalretorten[2]) finden mehr und mehr Anerkennung[3]), zumal da sie ein fast naphtalinfreies Gas liefern, was besonders für Gasfernwerke, von welchen einzelne Leuchtgas unter einem Druck von 2 Atmosphären auf Entfernungen bis zu 80 km fortleiten, von Bedeutung sein dürfte[4]). Allerdings läßt sich das Naphtalin aus dem zuvor gut gekühlten Gas auch durch Waschen mit Anthracenöl in befriedigender Weise entfernen[5]); rationeller ist es jedoch, die Bildung dieses oft lästigen und geringwertigen Nebenproduktes von vornherein möglichst hintanzuhalten.

Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs bietet bekanntlich keine Schwierigkeiten; etwa im gereinigten Gas verbliebene Spuren lassen sich nach H. Raupp[6]) durch Benutzung einer Kombination von Bleipapierstreifen mit einer Selenzelle und einem elektrischen Läutewerk hörbar machen, indem infolge der durch Schwefelwasserstoff eingetretenen Schwärzung des Bleipapiers die vorher belichtete Selenzelle verdunkelt und so das Läutewerk zum Ertönen gebracht wird.

Auch die wertvollen Nebenprodukte Ammoniak und Cyan lassen sich durch die üblichen Absorptionsverfahren ziemlich vollständig abscheiden und kann auf die wenigen in dieser Richtung vorgeschlagenen Neuerungen nicht im einzelnen eingegangen werden[7]).

Im Anschluß hieran mag erwähnt werden, daß die großen Schwierigkeiten, welche sich bisher der Gewinnung von Ammoniak- und Cyanverbindungen aus der Zuckerrübenmelasse entgegengestellt haben, nunmehr in der Hauptsache überwunden sind.

Wie H. Ost[8]) in einem vor dem Verbande technisch-wissenschaftlicher Vereine in Hannover gehaltenen Vortrage ausgeführt hat, läßt sich nach dem Verfahren der Dessauer Zuckerraffinerie

---

[1]) Chem. Centralbl. II, S. 980. — [2]) S. 353. D. R.-P. 175082. — [3]) J. Bueb, Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 198. Körting, Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1906, S. 325. — [4]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 924. — [5]) Röhm, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1585. Über Naphthalinbestimmung siehe Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 35. Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 770. — [6]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1906, S. 603. — [7]) D. R.-P. 171203, Kondensationsverfahren für Ammoniakwasser usw. D. R.-P. 170409, Behandlung von rohem Gaswasser mit ozonisierter Luft zwecks Entschweflung. Über den Cyangehalt des Bernburger Rohgases siehe Samtleben, Journ. f. Gasbeleuchtung 1906, S. 205. Chem.-Ztg. 1906, S. 613. Über den Cyangehalt des Amsterdamer Gases siehe Stravorinus, Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 180. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 609.

durch Destillation des Schlemperückstandes in Chamotteretorten, Überhitzen der aus den Retorten austretenden Gase und darauffolgendes Behandeln derselben mit Wasch- und Absorptionsmitteln etwa ein Viertel des Stickstoffgehaltes der Schlempe in Form von Ammoniumsulfat und ein Viertel in Form von Cyannatrium gewinnen, während vorläufig allerdings noch der Rest in Form von Pyridin, Acetonitril usw. erhalten bzw. als Stickgas abgespalten wird.

Was die Glühkörper für das Auerlicht anbelangt, so sind zur Herstellung des Gewebes neben Baumwolle- und dem vorzugsweise benutzten Ramiegarn neuerdings auch künstliche Fäden empfohlen worden. Da die letzteren kein Aufsaugungsvermögen besitzen und sich somit nicht in der gewöhnlichen Weise mit der Leuchtsalzlösung imprägnieren lassen, so muß man nach dem Vorgang von Plaissety[1]) die Lösung zu der viskosen Masse setzen, bevor diese zu Fäden gepreßt bzw. versponnen wird.

Besonders geeignet soll sich für diesen Zweck die Kupferoxydammoniakcellulose[2]) und auch die Viskoseseide[3]) erweisen und weiterhin soll die Erzeugung besonders haltbarer Glühkörper durch nachträgliche Umwandlung des in dem Fasermaterial enthaltenen Thornitrats in Superoxyd mittels Wasserstoffsuperoxydlösung gelingen.

Weiterhin sind an dieser Stelle neben einer Mitteilung von Disseldorf-Hamburg[4]) über die brasilianischen Monazitlagerstätten die umfassenden Publikationen C. R. Böhms über die Thoriumindustrie[5]), über Monazitsand[6]) sowie über das Vorkommen der seltenen Erden[7]) namhaft zu machen. Der zuletzt genannten Abhandlung kommt namentlich deshalb eine größere Bedeutung zu, weil sie eine sehr vollständige Zusammenstellung der zahlreichen hierher gehörenden Mineralien nebst Angabe der Fundorte, der chemischen Zusammensetzung und der betreffenden Literatur enthält.

Mit der Theorie des Gasglühlichtes beschäftigen sich zurzeit nur noch wenige Forscher[8]); als Ursache des Auereffekts wird heute ziemlich allgemein das der Thor-Ceroxydmischung eigentümliche Lichtemissionsvermögen angesehen und die katalytische Theorie findet nur noch wenige Anhänger[9]).

Daß das gewöhnliche Auerlicht nur wenigen Beleuchtungsarten, die zudem für die Beleuchtung von Wohnräumen nicht in Betracht kommen, an Wirtschaftlichkeit nachsteht, geht aus der

---

[1]) D. R.-P. 129013. — [2]) Bruno, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1387. — [3]) A. Müller, l. c., S. 1811; siehe ferner S. 1427. — [4]) Die Chemische Industrie 1906, S. 411. — [5]) Ibid., S. 450, 488. — [6]) Ibid., S. 2. — [7]) Ibid., S. 320, 350. — [8]) Rubens, Lummer u. Pringsheim, Chem. Centralbl. 1906, I, S. 6, 309, 731, 1137. — [9]) Strache, Chem.-Ztg. 1906, S. 829, 843.

nachstehenden Tabelle über die Leistungsfähigkeit verschiedener Lichtquellen [1]) hervor.

Für 1 M. stündliche Unterhaltungskosten liefern an Licht in Hefnerkerzen ausgedrückt:

Lichtquelle	Hefnerkerzen
Wachskerze	29
Stearinkerze	79
Kompositionskerze aus 1 Tl. Stearin und 2 Tln. Paraffin	103
Paraffinkerze	117
Rüböldochtlampe	131
Rübölmoderateurlampe	380
Leuchtgasschnittbrenner	418
Leuchtgasargandbrenner	556
Edisonlampe	662
Nernstlampe	1064
Spiritusglühlicht	1136
Petroleumargandbrenner	1205
Osmiumlampe	1290
Tantallampe	1299
Leuchtgasregeneratorbrenner	1299
Bogenlampe	1818
Auerbrenner	2632
Lucasbrenner mit hohem Zugzylinder	3704
Milleniumsbrenner (Preßgas)	5000
Bremerlampe (Flammenbogen)	8547

Acetylen und Carbid. Über das Acetylen als solches liegen nur wenige Angaben vor. Die eine derselben hat die Entwickelung dieses Gases auf trockenem Wege [2]), die andere die thermischen Konstanten desselben [3]), die dritte seine Umwandlung in ein nicht näher untersuchtes Polymeres [4]) und die vierte die Entfernung etwaigen Phosphorwasserstoffs [5]) aus dem Rohgas zum Gegenstande.

Eine größere Wichtigkeit wie bisher scheinen neuerdings einzelne Halogenadditionsprodukte des Acetylens, insbesondere das Tetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$, zu erlangen, welches bei 147° siedet, nicht brennbar ist und ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Fette und Harze, namentlich aber auch für Chlor, Schwefel und Phosphor besitzt. Auch das Pentachloräthan (Siedep. 159°), das Perchloräthylen (Siedep. 121°) und das Acetylendichlorid (Siedep. 55°) werden fabrikmäßig hergestellt und zwar vermutlich auf Grund des D. R.-P. 174068, nach welchem die sonst so heftig verlaufende Vereinigung von Acetylen und Chlor in Schwefelchlorür gefahrlos von statten geht.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1764. Daß die einzelnen Zahlen von den örtlichen Verhältnissen abhängig sind, bedarf kaum der Erwähnung. — [2]) Durch Mischen von Carbid mit Kristallsoda nach der Gleichung: $9\,CaC_2 + 2\,Na_2CO_3\,10\,H_2O = 9\,C_2H_2 + 4\,NaOH + 2\,CaCO_3 + 7\,Ca(OH)_2 + H_2O$. Das so erhaltene Gas soll ziemlich rein sein. Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 99. — [3]) W. G. Mixter, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 414. — [4]) W. Jackson und D. N. Laurie, ibid., S. 857. — [5]) D. R.-P. 179994. Waschen des Gases mit einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure usw.

In steigendem Maße wird Calciumcarbid außer zur Acetylengewinnung auch zur Herstellung von „Kalkstickstoff" verwendet. Nachdem Polzeniusz[1]) schon vor einigen Jahren gezeigt hatte, daß die Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff bei Gegenwart von Chlorcalcium viel leichter vor sich geht, als ohne einen Zusatz von Metallchlorid, ist jetzt von F. Carlson[2]) gezeigt worden, daß ein Gemenge von Carbid und Fluorcalcium bei noch niedrigerer Temperatur Stickstoff aufnimmt und größere Ausbeuten an Cyanamid liefert. Infolge der Abwesenheit von Chlorcalcium ist das Rohprodukt nicht hygroskopisch und schon aus diesem Grunde für Düngezwecke weit geeigneter, als das nach dem Verfahren von Polzeniusz gewonnene.

Naturgas. Wenn sich auch die Produktion an Naturgas in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Laufe der letzten Jahre erheblich verringert hat[3]), so werden doch, abgesehen von zahlreichen Haushaltungen, immer noch etwa 80 Eisenhütten, 90 Stahlwerke und 8400 sonstige Betriebe mit Naturgas versorgt, und wird der Wert der im Jahre 1905 hierdurch ersetzten anderen Brennstoffe auf etwa 200 Millionen Mark geschätzt[4]).

Erwähnenswert ist außerdem, daß in dem im Staate Kansas vorkommenden Gase 1 bis 2 Proz. Helium nachgewiesen wurde[5]) und daß jetzt auch in Westaustralien das Auftreten von etwa 50 Proz. Methan enthaltendem Naturgas beobachtet worden ist[6]).

Anhang. Bei der Fortsetzung seiner im vorigen Jahrgang, S. 355, erwähnten Arbeiten über die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen hat Bone in Verbindung mit Andrew und Drugmann[7]) festgestellt, daß bei der explosiven Verbrennung von Gemischen eines Paraffins mit Sauerstoff im Verhältnis $C_xH_y + x/2\,O_2$ immer eine Abscheidung von Kohle sowie Dampfbildung stattfindet[8]), während die entsprechenden Olefine nur dann Kohle abscheiden, wenn die Sauerstoffmenge sehr erheblich unter den der Gleichung $C_nH_{2n} + n\,2\,O_2$ entsprechenden Betrag fällt.

Beim Entflammen von Äthan wie von Äthylen bilden sich zunächst Wasserdampf, Aldehyde[9]), Acetylen usw.; Kohlenstoff

---

[1]) D. R.-P. 163320. — [2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 1261; siehe auch Kühling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 310 (1907). — [3]) Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 198. — [4]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1965. — [5]) Chem.-Ztg. 1906, S. 1002. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 770. — [7]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 14; 1907, I, S. 328. — [8]) Über Explosionen von Leuchtgas-Luftgemengen siehe Haeuser, Chem. Centralbl. 1906, I, S. 311, und Hopkinson, ibid. I, S. 1814. Über die Synthese von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff siehe M. Mayer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1672. — [9]) Daß sich Aldehyd auch bei der flammenlosen Verbrennung von Äther bildet, wie solche unter Zuhilfenahme oxydierender Katalysatoren (Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Chrom- und Manganoxyde) leicht gelingt, haben Matignon und Tranney, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 202, gezeigt.

kommt erst in einem späteren Stadium der Verbrennung zur Abscheidung. Weiterhin hat sich ergeben, daß die Affinität der Kohlenwasserstoffe zum Sauerstoff bei hoher Temperatur viel größer ist, als diejenige des Wasserstoffs, indem in Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoffgas mit einer zur vollständigen Verbrennung des Kohlenwasserstoffs ungenügenden Sauerstoffmenge das Wasserstoffgas so gut wie vollkommen unverbrannt bleibt.

Von Interesse ist ferner die Beobachtung von A. Frank[1]), daß sich reines Wasserstoffgas durch Überleiten von Wassergas über erhitztes Calciumcarbid erhalten läßt, sowie die Angabe von Hahn und Strutz[2]), wonach Wasserstoffgas auch beim Überleiten von Wasserdampf, Chlorwasserstoff und Ammoniak über Calciumcarbid nach den Gleichungen:

$$CaC_2 + H_2O = H_2 + 2C + CaO$$
$$CaC_2 + 2HCl = H_2 + 2C + CaCl_2$$
$$CaC_2 + 2NH_3 = 3H_2 + C + CaCN_2$$

resultiert, vorausgesetzt, daß die Temperatur stets auf der erforderlichen Höhe gehalten wird.

Schließlich ist noch zu berichten, daß das Köln-Müsener Sauerstoffschmelzverfahren[3]) zur Beseitigung von Ansätzen in Hochöfen usw. von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron auch zum Schneiden von Blechen usw. in der Stärke von 2 bis 150 mm ausgebildet worden ist. Bei einiger Übung gelingt es, ebenso glatte Schnittflächen wie beim Schnitt mit der Säge zu erzielen und ist in den meisten Fällen eine Nacharbeit nicht erforderlich[4]). Es darf deshalb wohl angenommen werden, daß dieses Verfahren eine wichtige Rolle bei der Bearbeitung von Eisen- und Stahlplatten zu spielen berufen ist.

Explosivstoffe.

Wenn auch die Literatur über Explosivstoffe im verflossenen Jahre nur durch Übersetzungen oder durch Neuausgaben von bereits früher veröffentlichten Arbeiten usw. bereichert worden ist, so steht sie doch derjenigen früherer Jahrgänge an Umfang kaum nach.

In erster Linie sind die Monumenta Pulveris Pyrii von Osc. Guttmann[5]) zu nennen, die eine getreue Wiedergabe alter Abbildungen zur Geschichte des Schießpulvers mit erläuterndem Text enthalten. Hieran reiht sich eine von B. Pleus bearbeitete

---

[1]) D. R.-P. 174324, 177703. — [2]) Chem.-Ztg., Repert. 1907, S. 33. — [3]) Dieses Jahrb. 1904, S. 367. — [4]) Chem.-Ztg. 1907, S. 104. — [5]) Printed for the Autor at the artists press. Balham. S. W. London.

deutsche Übersetzung[1]) von Sir Fred. Abels Researches on Guncotton, von welcher jedoch bis jetzt nur die erste Abteilung, die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle umfassend, erschienen ist.

Weiterhin ist die Mehrzahl der sich über einen langen Zeitraum erstreckenden Arbeiten Sir Andrew Nobles[2]) zu einem stattlichen Bande als selbständiges Werk vereinigt worden, während Sandfords[3]) Nitro-Explosives und O. Guttmanns[4]) Handbuch der Sprengarbeit neu ausgegeben wurden.

Zu den in der Journalliteratur enthaltenen Veröffentlichungen von allgemeinerem Interesse zählt eine Abhandlung von W. Will[5]) über den gegenwärtigen Stand der in der Technik gebräuchlichen Methoden der Sprengstoffprüfung und auch zwei Notizen von F. M. Feldhaus[6]) zur ältesten Geschichte des Schießpulvers, in welchen aufs neue die Unsicherheit der frühesten Nachrichten dargetan wird, können hierher gerechnet werden.

Unter den Toten des Jahres 1906 ist Hermann Sprengel anzuführen, dessen Name außer durch die von ihm erfundene und nach ihm benannte Quecksilberluftpumpe besonders durch die von ihm vorgeschlagenen „Sauren Sprengstoffe" bekannt geworden ist[7]).

Cellulosenitrate usw. In Weiterführung seiner bereits vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Nitrocellulosen hat sich G. Lunge[8]) nunmehr speziell mit den in Äther-Alkohol löslichen Modifikationen, den sog. Collodiumwollen, beschäftigt[9]), und namentlich die Bedingungen, unter welchen die Baumwollcellulose in lösliche Nitrocellulosen übergeht, sowie die Faktoren, welche auf den Grad der Viskosität der Lösungen derselben von Einfluß sind, festgestellt.

Hiernach erhält man Collodiumwollen mit 11 bis 12,5 Proz. Stickstoff aus Baumwolle und Nitriersäuren, wenn diese neben gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure noch 15,5 bis 19 Proz. Wasser enthalten und längere oder kürzere Zeit bei zwischen 20 bis 60° liegenden Temperaturen einwirken. Die Viskosität erscheint als eine direkte Funktion der Konzentration der

---

[1]) Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Berlin 1907. R. Friedländer u. Sohn. — [2]) Artillery and Explosives. Essays and Lectures written and delivred at varions times. London, John Murray. — [3]) 2nd ed. Rev. and enl. Crosby. Lockwood and Son. — [4]) 2. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 558; siehe auch A. u. R. Hahn, Über Gasdruckmessung, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 70. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 465; Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 413; siehe ferner ibid., S. 176. — [7]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 38. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 2051; s. f. O. Guttmann, ibid. 1907, S. 262. — [9]) Eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit hat u. a. auch Stepanow, Chem.-Ztg., Repert. 1906, S. 204, beschrieben.

Lösungen; sie ist aber bei gleicher Konzentration von dem Herstellungsmodus der Collodiumwollen in dem Sinne abhängig, daß sie mit dem Steigen der Nitrierungstemperatur und des Wassergehaltes der Nitriersäure sowie der Zeitdauer der Einwirkung der letzteren sinkt.

Die weitere Angabe, daß der Stickstoffgehalt des Produktes durch die bei der Nitrierung eingehaltene Temperatur nicht beeinflußt wird, bestätigt auch Saposchnikoff[1]), nach dessen Untersuchungen der Nitrierungsgrad hauptsächlich von dem Dampfdruck der Salpetersäure abhängig ist. Nach Saposchnikoff kommt dem Vorhandensein von freiem Salpetersäureanhydrid in der Nitriersäure für die Bildung hochnitrierter Produkte eine ausschlaggebende Bedeutung zu. Was die Ansichten über den Nitrierungsvorgang selbst anbelangt, so wird heute allgemein davon ausgegangen, daß die Nitriersäure keineswegs nur esterifizierend, sondern stets auch hydrolysierend auf die Cellulose wirkt. In Übereinstimmung hiermit steht auch die von C. Haeussermann[2]) beobachtete Tatsache, daß die beim Denitrieren der Pyroxyline wie der Xyloidine mittels Alkalisulfhydrat resultierenden Produkte, trotzdem sie noch die ursprüngliche Struktur besitzen, die wesentlichen Eigenschaften der Acidcellulose von Bumcke und Wolffenstein[3]), insbesondere ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge und in konzentrierter Salzsäure zeigen. Auch H. Ost und G. Lunge haben sich neuerdings in diesem Sinne ausgesprochen und die von Klason und Carlson[4]) mitgeteilte Bildung von Phenyldisulfid bei der Verseifung der Nitrocellulose mittels Alkalihydrat unter Zusatz von Phenylsulfhydrat steht mit dieser Auffassung nicht in unlösbarem Widerspruch. Ebenso findet auch beim Nitrieren der Stärke[5]) eine Hydrolyse statt und hat bereits Bechamp aus allen Nitrostärken durch Erwärmen mit Eisenchlorür „lösliche Stärke" zurückgewonnen, während C. Haeussermann[6]) insbesondere durch Denitrieren von Hexanitrostärke mit alkoholischem Schwefelammonium eine in kaltem Wasser leicht lösliche Stärke erhielt, deren Lösung mit Jodjodkalium versetzt sich aber nicht blau, sondern nach Art der Dextrine intensiv violettrot färbt.

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 453. — [2]) Ibid., S. 39, 305. — [3]) Die Acidcellulose stellt eine der Zwischenstufen zwischen der Cellulose und der Cellose von Straup und König dar. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2752 (1906). — [5]) Zum Nitrieren der Stärke ist neuerdings ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäureanhydrid vorgeschlagen worden, D. R.-P. 172549. — [6]) Unveröffentlichte Untersuchungen. Die wässerige Lösung dieser hydratisierten Stärke wird durch Alkohol, Barytwasser und Tannin gefällt. Die Hexanitrostärke war nach den Angaben von Will und Leuze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 68 (1898) dargestellt worden.

In bezug auf Verfahren oder Apparate zur fabrikmäßigen Gewinnung von Schieß- und Collodiumwolle[1]) ist zu berichten, daß das auf S. 356 des vorigen Jahrganges beschriebene Verdrängungsverfahren von J. M. und W. Thomson[2]) jetzt auch im Deutschen Reiche patentrechtlich geschützt ist und daß außerdem auf eine Tauchvorrichtung für Nitrierzentrifugen[3]), sowie auf eine Presse zum Formen langer Blöcke aus Schießbaumwolle[4]) deutsche Patente erteilt worden sind.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der fertigen Produkte kommt neuerdings neben der gasometrischen auch die Methode von Busch[5]) in Betracht, welche darauf beruht, daß beim Kochen der Cellulosenitrate mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Hydroperoxyd der gesamte Stickstoff in Form von Nitrat und Nitrit abgespalten wird, worauf man die salpetrige Säure durch Ansäuern der Flüssigkeit in Salpetersäure überführt, welche dann durch „Nitron“ quantitativ ausgefällt werden kann.

Die Veränderungen, welche die Pyroxyline beim Lagern unter ungünstigen Verhältnissen erleiden, sind von Silberrad und Farmer[6]) eingehender wie bisher studiert worden und haben diese Forscher unter den Produkten der freiwilligen Zersetzung hauptsächlich Salpeter- und salpetrige Säure, Äthylnitrat und Äthylnitrit, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Dioxybuttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Isosaccharinsäure und Oxybrenztraubensäure nachgewiesen.

Glycerinnitrate. Wie G. Lunge[7]) berichtet, haben Nathan, Thomson und Rintoul das Verfahren zur Herstellung von Nitroglycerin in der Art modifiziert, daß sie das Rohnitroglycerin nach Beendigung der in bekannter Weise ausgeführten Operation aus dem entsprechend konstruierten Nitriergefäße abheben und die zurückbleibende Abfallsäure mit wenig Wasser versetzen, wodurch die noch gelösten Reste des Nitroglycerins sofort zur Ausscheidung gelangen und ohne jede Gefahr entfernt werden können, während die seither übliche Art der Trennung beider Flüssigkeiten, insbesondere die sogenannte Nachscheidung stets mit großer Gefahr verbunden war.

Weniger rationell als diese Neuerung erscheint der von anderer Seite gemachte Vorschlag[8]), dem Glycerin zwecks Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins vor Beginn der

---

[1]) Über die Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle siehe Erban, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 433. — [2]) D. R.-P. 172499. — [3]) D. R.-P. 172371. — [4]) D. R.-P. 166420 u. 173347, siehe auch Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 233, woselbst sich die Abbildung einer derartigen Presse findet. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1328. — [6]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 405. — [7]) Ibid., S. 394. — [8]) D. R.-P. 171106.

Nitrierung kleine Mengen hochmolekularer Fettsäuren oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe zuzusetzen[1]).

Neben dem Trinitrat spielt jetzt auch das Dinitrat des Glycerins eine wichtige Rolle[2]). Dieses Produkt läßt sich außer nach dem von Micolajczak angegebenen Verfahren: Behandeln des Glycerins mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration[3]) auch durch partielles Verseifen von Trinitroglycerin mittels mäßig starker Schwefelsäure[4]) erhalten und ist hierbei nur zu beachten, daß das Dinitroglycerin in Wasser leicht löslich ist und aus der wässerigen Lösung mittels Äther, Benzol usw. extrahiert werden muß. Die über die Brauchbarkeit dieses Präparates als Mittel zum Ungefrierbarmachen des Dynamits und zum Gelatinieren von Nitrocellulose vorliegenden Mitteilungen[5]) lauten sehr günstig und da seine Handhabung ungefährlich ist, so stellt die Erfindung Micolajczaks unzweifelhaft einen sehr beachtenswerten Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengstoffindustrie dar. Dagegen kann die Frage, ob sich auch das durch Nitrieren des Diglycerins leicht erhältliche Tetranitrodiglycerin von W. Will[6]), das bei sehr hohen Kältegraden gleichfalls flüssig bleibt, in die Praxis einführen wird, vorläufig noch nicht beantwortet werden.

Geschoßtreibmittel. Zur Durchführung des Gelatinierungsprozesses benutzt man neuerdings häufig Misch- und Knetmaschinen, deren Hohlraum evakuierbar ist, so daß der größere Teil des flüchtigen Gelatinierungsmittels nach Beendigung der Operation bequem zurückgewonnen werden kann[7]).

Unter den Zusätzen, welche der Pulvermasse vor dem Formen zwecks Herabsetzung der Verbrennungstemperatur oder des Mündungsfeuers beim Schuß inkorporiert werden, spielt von jeher der Campher die größte Rolle. Als billiges Ersatzmittel für denselben ist neuerdings außer Kohle[8]) und Alkalicarbonat[9]) auch das Dicyandiimid[10]), sowie das Nitroguanidin[11]) vorgeschlagen worden; doch muß es vorläufig dahin gestellt bleiben[12]),

---

[1]) Nach H. Kast, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 225 existiert das Trinitroglycerin in einer labilen und in einer stabilen Modifikation vom Schmelzpunkt $+2{,}8^0$ bzw. $+13{,}1^0$. — [2]) Dieses Jahrbuch XIV, S. 367. — [3]) Siehe auch engl. Patent 28808 vom 29. Dezbr. 1904; Chem.-Ztg. 1906, S. 505. — [4]) D. R.-P. 175751. — [5]) Volpert, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 167. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 899; Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 231; s. ferner Röwer, ibid., S. 228. — [7]) Von dem im D. R.-P. 172651 empfohlenen Zusatz von Stärke, Leim, Dextrin usw. zu feuchter Nitrocellulose vor dem Gelatinieren ist eine Verbesserung der Qualität des Produktes nicht zu erwarten. — [8]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 305. — [9]) D. R.-P. 175399. — [10]) A. Frank, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 839. — [11]) Ibid. 1906, S. 256; über die Herstellung von Nitroguanidin s. Memorial des Poudr. et Salpêtres **13**, 153. — [12]) Über die Ursache des Mündungsfeuers siehe Bergmann, am Schluß des Vortrages von W. Will, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 558.

inwieweit diese Mittel den gehegten Erwartungen entsprechen werden [1]).

Die zahlreichen Veröffentlichungen, welche die ballistischen Eigenschaften der Pulver oder die militärtechnische Seite des Gegenstandes zum Vorwurf haben, können im Rahmen dieses Jahrbuches nicht im einzelnen berücksichtigt werden und selbst das Eingehen auf die Methoden zur Untersuchung der fertigen Pulver oder zur Bestimmung einzelner Bestandteile derselben verbietet sich aus mehr als einem Grunde [2]).

Celluloid. In noch höherem Maße als die Pulverfabrikation ist die Celluloidindustrie an der Beschaffung eines billigen Ersatzmittels für Campher interessiert und sind auch im verflossenen Jahre wieder die verschiedenartigsten Substanzen auf ihre Brauchbarkeit in dieser Richtung geprüft worden. Unter den als Camphersurrogaten vorgeschlagenen seien nur die folgenden genannt: Cyklohexanole und Cyklohexanone [3]), Äthylendiacetessigester [4]), s- und as-Diäthyldiphenylharnstoff und Tetraphenylharnstoff [5]), Alkylacetverbindungen gewisser drei- und mehrfach gechlorter Aniline [6]).

Sobald aber die Bestrebungen zur fabrikmäßigen Herstellung von synthetischem Campher von Erfolg begleitet sein werden [7]), dürfte dieses Produkt ohne Frage alle anderen Ersatzmittel rasch verdrängen.

Veranlaßt durch die in Celluloid- und Celluloidwarenfabriken häufig vorkommenden Schadenfeuer hat W. Will [8]) Celluloidproben der Einwirkung von Stoß, Schlag, Reibung, elektrischen Funken usw. unterworfen und festgestellt, daß hierdurch weder Entzündungen noch Explosionen verursacht werden, sofern das Celluloid nicht von mangelhafter Beschaffenheit ist [9]). Dagegen kann Celluloidstaub, wie solcher bei der mechanischen Bearbeitung von Celluoid auftritt, Explosionen veranlassen, wenn er auf irgend eine Weise entzündet wird und außerdem erscheint es wahrscheinlich, daß die bei der Verbrennung des Celluloids unter bestimmten

[1]) Dasselbe gilt auch von dem in dem D. R.-P. 174930 enthaltenen Vorschlag, das fertige Pulver mit Schichten von Substanzen, welche die Geschwindigkeit der Verbrennung beeinflussen, zu überziehen. Über die Geschwindigkeit der Entzündung verschiedener Pulver siehe Cronquist, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 106. — [2]) Unfallverhütungsvorschriften für Fabriken zur Herstellung von Nitropulvern, siehe Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 118, 160; ebensolche für Schwarzpulverfabriken, ibid., S. 364. — [3]) D. R.-P. 174914. — [4]) D. R.-P. 174529. — [5]) D. R.-P. 178133. — [6]) D. R.-P. 176474. — [7]) A. Hempel, Chem.-Ztg. 1907, S. 6, siehe auch A. Hesse, ibid., S. 101. — [8]) Mitteilungen aus der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg Heft 5. Im Auszug: Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1377. — [9]) Über die Analyse des Celluloids siehe Chem.-Ztg. 1906, S. 936.

Umständen entstehenden Gase mit Luft explosionsfähige Gasgemenge liefern.

Literatur: Böckmann, F., Das Celluloid, seine Rohmaterialien, Eigenschaften und technische Verwendung. 3. Aufl. Wien 1906.

Sprengstoffe. Über die Geschichte der Ammoniaksalpetersprengstoffe hat R. Escales[1]) eine Studie veröffentlicht, in welcher dargetan wird, daß die allgemein verbreitete Ansicht, H. Sprengel sei der Begründer der Industrie der Ammoniaksalpetersprengstoffe, den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht, indem Norrbin und Ohlsson schon mehrere Jahre vor Sprengels englischem Patent im Jahre 1871 ein schwedisches Patent auf aus Ammoniumnitrat, Kohle oder anderen Materialien bestehende Sprengstoffe erhalten hatten und die eigentlichen, gepreßten Ammonitratsprengstoffe erst durch Favier, allerdings sehr viel später, eingeführt worden sind.

Weiterhin hat die Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Alfred Nobel u. Co.[2]) die bei der Explosion einzelner Sicherheitssprengstoffe frei werdende Wärmemenge sowie Volumen und Zusammensetzung der entstandenen Gase auf experimentellem Wege bestimmt und auf diese Weise namentlich den Kohlencarbonit, den Donarit, den Astralit und Fulmenit in präziser Form charakterisiert.

Über die Regelung des Verkehres mit gefährlichen Stoffen haben sich H. Wichelhaus[3]) und auch C. A. v. Martius[4]) im allgemeinen geäußert, während W. Will[5]) im besonderen der Frage der Prüfung von Sprengstoffen auf Transportfähigkeit näher getreten ist und die wichtigsten Sprengpräparate nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit unter dem Fallhammer, sowie nach Gefahrenklassen geordnet hat. Auch von F. Leuze[6]) liegt eine umfangreiche Arbeit in dieser Richtung vor und ebenso hat C. Bichel[7]) die Widerstandsfähigkeit einzelner hierher gehörender Produkte zum ziffernmäßigen Ausdruck gebracht.

Im Anschluß hieran ist noch zu berichten, daß die Kommission des Substances Explosives in Paris sehr eingehende Studien über die mutmaßliche Größe des durch Sprengstoffmagazine gefährdeten Bereiches angestellt hat und auf Grund von Versuchen, sowie unter Berücksichtigung der Daten, welche bei zufälligen Explosionen in den letzten Jahren beobachtet worden sind, zu der Ansicht gelangt ist, daß die gefährdeten Distanzen annähernd proportional den Quadratwurzeln aus den Mengen der zur Explosion gelangenden Stoffe sind[8]).

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 456. — [2]) Ibid. 4, 24, 42, 56, 72. — [3]) Ibid. 1, 208. — [4]) Ibid., S. 185. — [5]) Ibid., S. 209. — [6]) Ibid., S. 287, siehe auch Mettegang, ibid., S. 293. — [7]) Ibid., S. 14. — [8]) Memorial des Poudres et Salpêtres 13, 161—246.

Auf die Herstellung neuer Sprengstoffe sind von dem deutschen Patentamt nachstehende Patente erteilt worden:

Nr. 172327. Gemenge von Aluminium und Ammoniumnitrat mit oder ohne Zusatz von Kohlenstoffträgern [1]).

Nr. 172869. Erhöhen der Kraftäußerung von Sprengstoffen und Zündsätzen durch Zumischen von Aluminium [2]) oder Magnesium in Form von Metallwollen.

Nr. 174879. Gemenge von harzsauren Salzen und Ammoniumnitrat mit oder ohne Zusatz von Kohle.

Nr. 175391. Erhöhen der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen durch Zusatz von Chlorammonium unter gleichzeitiger Zugabe einer äquivalenten Menge Kali- oder Natronsalpeter.

Nr. 176072. Unempfindlichmachen von Chlorat- oder Nitroglycerinsprengstoffen durch Zusatz von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit aromatischen Aminen oder Aminophenolen.

Von sonstigen, auf einzelne Sprengstoffe bezüglichen Publikationen mag noch eine Mitteilung von L. Sieder [3]) über die große Sprengkraft des als Oxyliquit bezeichneten Gemenges von flüssigem Sauerstoff mit Paraffin und Korkkohle angeführt sein; trotz mancher Vorzüge hat sich aber, wie dies schon früher [4]) erwähnt wurde, der Oxyliquit nicht dauernd in die Praxis einzuführen vermocht, weil er Bohrlöcher von zu großem Durchmesser erfordert und überhaupt nur unter besonderen Verhältnissen für die Sprengtechnik in Betracht kommen kann.

Initialzündungen. Als Zusatz zu Zündsätzen ist neuerdings das durch Behandeln von Dimethyl- oder Diäthylanilin in schwefelsaurer Lösung mit konzentrierter Salpetersäure erhältliche Tetranitromethyl- bzw. -äthylanilin [5]) vorgeschlagen worden, das annähernd den gleichen Grad von Sensibilität wie die Pikrinsäure zeigt, vor dieser aber den Vorzug besitzt, keine gefährlichen Salze zu bilden [6]).

Als außerordentlich brisant wirkende Substanzen sind kürzlich von K. A. Hofmann und H. Arnoldi [7]), sowie von D. Vorländer [8]) die infolge ihrer Schwerlöslichkeit beim Versetzen von Diazoniumsalzen des Benzols, Toluols usw. mit Perchlorsäure ausfallenden Perchlorate des Diazobenzols usw. beschrieben worden, die sich jedoch wegen ihrer großen Empfindlichkeit selbst im feuchten Zustande für die sprengtechnische Verwendung nicht eignen.

---

[1]) Ein Bericht über die Bedeutung dieses als Ammonal bezeichneten Produktes findet sich in der Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 199. — [2]) Über die Ursachen der Explosionen in der Aluminiumbronzefarbenindustrie siehe Stockmeier, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1665. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 87. — [4]) Dieses Jahrb. XII, 306. — [5]) D. R.-P. 166804, 168490. — [6]) W. Will, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 213. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3146 (1906). — [8]) Ibid., S. 2713.

Mit Studien über die Konstitution des Knallquecksilbers haben sich Grigorowitsch[1]) sowie Jowitschisch[2]) beschäftigt und die von verschiedenen Forschern, insbesondere von Scholl und von Nef vorgeschlagenen Konstitutionsformeln einer Diskussion unterzogen, ohne sich endgültig für die eine oder die andere auszusprechen.

Zündhölzer. Vom 1. Januar 1907 ab sind die Bestimmungen des Reichsgesetzes vom 10. Mai 1903, betreffend Phosphorzündwaren in Kraft getreten. Danach dürfen weißer oder gelber Phosphor zur Fabrikation von Zündhölzern und anderen Zündwaren nicht mehr verwendet und weißphosphorhaltende Zündwaren zum Zweck gewerblicher Verwendung nicht mehr in das Zollinland eingeführt werden.

Vorschriften zur Herstellung weißphosphorfreier Zündmassen existieren in großer Anzahl; neben der sogenannten Schwiningschen Masse[3]) sind auch Massen im Gebrauch, die roten Phosphor oder sogenannten hellroten Schenkschen Phosphor[4]) oder aber Schwefelphosphorverbindungen, insbesondere das Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, enthalten. Da auch diese Verbindungen, wie A. Siemens[5]) dargelegt hat, die Mitscherlichsche Phosphorreaktion geben, so sind verschiedene Prüfungsmethoden vorgeschlagen worden, über deren Zuverlässigkeit jedoch die Meinungen noch auseinandergehen.

Unter den Massen, welche vollkommen frei von Phosphor und von Blei sind, ist die von Gans erfundene, sogenannte Sulfocuprobaryumpolythionat enthaltende[6]) wohl die zweckentsprechendste, zumal da die damit hergestellten Zündhölzer sich nicht nur an jeder Reibfläche entzünden, sondern auch ruhig und ohne Rauchentwickelung abbrennen[7]). Außer nach dem ursprünglich benutzten Verfahren läßt sich das Sulfocuprobaryumpolythionat auch dadurch erhalten, daß man auf das aus Thiosulfatlösungen mittels Baryumsalzen gefüllte Produkt Kupferoxydsalz gemäß der Gleichung: $2\,BaS_2O_3 + CuSO_4 = CuBaS_4O_6 + BaSO_4$ wirken läßt und diese Reaktion bei Gegenwart von fein verteiltem Schwefel vornimmt[8]).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 743. — [2]) Ibid. II, S. 417, siehe auch ibid. 1907, I, S. 457, woselbst angegeben ist, daß Jowitschisch die Arbeit von Wöhler, der durch die Molekulargewichtsbestimmung des Natriumsalzes bereits zugunsten der Carboxylformel CNOH entschieden hatte, übersehen hat. — [3]) Dieses Jahrb. XIII, S. 348. — [4]) Ibid., S. 348. — [5]) Chem.-Ztg. 1906, S. 263, 271, siehe auch von Eijk, Chem. Centralbl. 1906, II, S. 359. — [6]) D. R.-P. 157424; dieses Jahrb. XV, S. 361, siehe auch D. R.-P. 105061. — [7]) Die Zündmasse wird von der Firma J. D. Riedel in Berlin, welche die Rechte aus dem Gansschen Patente erworben hat, fabrikmäßig hergestellt. — [8]) D. R.-P. 165090; die übrigen auf Zündmassen in Kl. 78 erteilten D. R.-P. 166114, 173428 und 174878 haben nur eine untergeordnete Bedeutung.

Anorganisch-chemische Grofsindustrie.

Von

F. Quincke.

Biographisches. Einen schweren Verlust erlitt die chemische Großindustrie in Deutschland durch den am 28. Mai 1906 erfolgten Tod von Rudolf Knietsch. Als Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der er zuletzt als Vorstandsmitglied angehörte, hat er vor allem drei große technische Probleme bearbeitet: die Industrie des flüssigen Chlors, die er geschaffen hat; das Schwefelsäurekontaktverfahren, welches er zu einer früher ungeahnten technischen Vollendung brachte; die Indigosynthese, die durch ihn erst zu einer Großindustrie geworden ist. Knietsch erreichte nur ein Alter von 52 Jahren[1]). — Am 21. April 1906 starb ferner H. H. Niedenführ; er hatte als Ingenieur und Konstrukteur einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung des Bleikammerverfahrens. — Endlich am 22. Oktober Ritter v. Grueber, der sich um die Entwickelung der künstlichen Dünger verdient gemacht hat.

Literatur. Während die neu erschienenen Bücher auf dem Gebiete der anorganischen Industrie bis vor kurzem noch leichter zu überblicken waren, macht sich von Jahr zu Jahr ein Anschwellen der Literatur für einzelne, engere Gebiete der Fabrikationen, zerstreut in kleineren Broschüren und herausgegeben von einer ganzen Reihe von Verlagsbuchhandlungen, bemerkbar.

Allgemein industrielle Fragen behandelt der unermüdliche Vorkämpfer der physikalisch-chemischen Anschauungen, H. von Jüptner[2]), in einem Lehrbuche, dessen jetzt erschienener Schlußteil zur „chemischen Technologie der Wärme und Brennmaterialien“ die technischen Feuerungen und die Kälteerzeugung bespricht, und

---

[1]) Warm empfundene Nachrufe haben ihm Raschig und Brunck gewidmet (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1217; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4489). — [2]) H. von Jüptner, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Wien 1905 u. 1906; dieses Jahrb. XV, 348.

dessen zweiter Band, der mechanischen Energie gewidmet, Explosivstoffe und Verbrennungsmotoren beleuchtet. In einer zweiten Auflage seiner technologischen Vorlesungen hat Wichelhaus[1]) besonders die Schilderungen der anorganischen Fabrikationen in sehr erfreulicher Weise ergänzt und gibt ein für den Laien gut verständliches Bild der heutigen Herstellungswege für Schwefelsäure, Salzsäure, Chlor, Soda, Kalisalze, Stickstoffverbindungen, Silikate, mineralische Farbstoffe; vielleicht könnten einzelne Stellen und Abbildungen — so beim Kammerbetrieb und dem Sulfatofen — etwas moderner gehalten sein, und hier und da vermißt man die Nennung des Technikers, dem wir das Verfahren verdanken.

Zu den Werken über die Apparaturen der chemischen Industrie, deren ältestes, das von Parnicke[2]), jetzt in französischer Übersetzung erschien, ist eine Maschinenkunde von Jhering[3]) gekommen, die den Vorzug einer systematischen Einführung in Dampfkessel, Antriebsmaschinen, Arbeitsmaschinen und Förderanlagen hat. Den Zusammenhang mit dem Bredigschen Handbuch der physikalischen Chemie, zu dem das Werk gehört, soll eine etwas gedrängte Einleitung über absolutes Maßsystem und Thermodynamik geben; ein Nachteil des Buches liegt leider in der oft wenig überarbeiteten Ausdrucksweise.

Demselben Handbuch gehört ein von Förster[4]) verfaßter Band über die Elektrolyse von Flüssigkeiten an, welcher detailliert und klar dies eigenste Arbeitsgebiet des Verfassers vor Augen führt. Die Chloridelektrolyse mit flüssigen Metallkathoden stellte Lucion[5]) zusammen, die Elektrolyse geschmolzener Salze Lorenz[6]) in einer jetzt vollendeten, dreibändigen Monographie. Ähnlich wie Hölbling die gesamten Patente im Gebiete der anorganischen Großindustrie vereinigte, gaben Ferchland und Rehländer[7]) die deutschen Patente elektrochemischen Inhalts heraus.

Ein größeres Werk von Buschmann[8]) bespricht im ersten Bande Vorkommen und Verwertung des Salzes in den außereuropäischen Ländern. Die Kaliindustrie führen zwei kleinere Werke von Kubierschky[9]) und Precht-Ehrhardt[10]) vor. Eine neue

---

[1]) H. Wichelhaus, Vorlesungen über chemische Technologie, 2. Aufl. Berlin, Siemens, 1906; dieses Jahrb. XIV, 377. — [2]) A. Parnicke, L'appareillage mécanique des Industries chimiques. Paris 1906. — [3]) A. von Jhering, Maschinenkunde für Chemiker. Leipzig, Barth, 1906. — [4]) F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig, Barth, 1905. — [5]) R. Lucion, Elektrische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Halle, Knapp, 1906. — [6]) R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. III, Elektromotorische Kräfte. Halle 1906. — [7]) P. Ferchland und P. Rehländer, Die elektrochemischen deutschen Reichspatente. Halle 1906. — [8]) J. O. von Buschmann, Das Salz, Bd. I. Leipzig 1906. — [9]) K. Kubierschky, Die deutsche Kaliindustrie. Halle 1906. — [10]) H. Precht, Die norddeutsche Kaliindustrie. 7. Aufl. von R. Ehrhardt. Staßfurt 1906.

Zeitschrift für die Fragen dieses ganzen Zweiges wird der Verein deutscher Kaliinteressenten[1]) vom 1. Januar 1907 an herausgeben.

Von den Veröffentlichungen, welche die Stickstoffausnutzung behandeln, ist besonders sachgemäß abgefaßt Donath und Frenzels[2]) Zusammenstellung der Verfahren und Vorschläge, welche durch die Stickoxydflamme, mittels Synthese des Ammoniaks, als Nitride oder endlich als Cyanide den atmosphärischen Stickstoff nutzbar machen. Die Fabrikation der Cyanverbindungen speziell schildert ein wissenschaftlich und technisch recht vollständiges Handbuch von Bertelsmann[3]); dem Blutlaugensalz aus tierischen Abfällen folgt der Kalkstickstoff, den Cyanverbindungen aus Ammoniak die Gewinnung bei der Steinkohlendestillation; die Verfahren bei der Herstellung der verschiedenen Cyansalze und ein Überblick über ihre Verwendung bilden den Schluß.

Das Gebiet der Düngerindustrie behandeln Fabrikationsschilderungen von Schucht[4]), Ullmann[5]) und Grueber[6]); über die Kohlensäure gab Luhmann[7]) eine sehr nette Darstellung, die sich besonders durch ihre Verständlichkeit für die vielen der Chemie fern stehenden Betriebe dieses Produktes empfiehlt.

Recht zahlreich endlich sind auch die neuen Spezialwerke im Gebiete der keramischen Industrien: von Heusinger v. Waldeggs Handbuch verfaßte Moye[8]) den Band über Gips, Cramer und Hecht[9]) veröffentlichten eine Neuauflage des großen Handbuches der Tonwarenindustrie von Kerl; von Dietz[10]) erschien ein kleineres Werk über Porzellan. Die wissenschaftlichen Fragen des Portlandzements wurden von Schmidt[11]) sehr klar geschildert: Zulkowskys analytische, auf basisches Calciummetasilikat herauskommende Untersuchungen, Le Chateliers und Törnebohms kristallisierte Bestandteile des Zements, die Gemische von Tricalcium- und Bicalciumsilikat mit Calciumaluminat, und schließlich Rohlands Annahme des in den anderen Bestandteilen als feste Lösung enthaltenen, dann sich hydratisierenden Kalks geben die drei Hauptstadien der heutigen Auffassung und werden in ihrer Bedeutung für Mischung, Brennen, Abbinden zusammengestellt.

---

[1]) Zeitschrift für Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze. Schriftleitung: Löwe, Halle. — [2]) E. Donath und K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig, Deuticke, 1907. — [3]) W. Bertelsmann, Die Technologie der Cyanverbindungen. München, Oldenbourg, 1906. — [4]) L. Schucht, Die chemische Düngerindustrie. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1906. — [5]) M. Ullmann, Die deutsche chemische Düngerindustrie. Stralsund 1906. — [6]) v. Grueber, Die Superphosphatfabrikation. Halle 1907. — [7]) E. Luhmann, Die Kohlensäure. Wien 1906. — [8]) Bd. III, Der Gips, 2. Aufl. von A. Moye. Leipzig 1906. — [9]) 3. Aufl. von E. Cramer und H. Hecht. Braunschweig 1907. — [10]) R. Dietz, Das Porzellan, seine Gewinnung, Verarbeitung und Verzierung. Halle 1907. — [11]) O. Schmidt, Der Portlandzement auf Grund chemischer und photographischer Forschung. Stuttgart 1906.

Schwefelsäure. Erze und Öfen. Trotz des vermehrten Heranziehens der Röstgase anderer Schwefelerze für die Säurefabrikation steigt der Pyritkonsum von Jahr zu Jahr; in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist der Zuwachs wohl am größten und beläuft sich auf 716000 t[1]) im Jahre 1905 gegenüber 625000 und 587000 in den beiden Vorjahren. Die eigene Förderung dort stieg von 173000 t 1904 auf 200000 t im Jahre 1905; dazu kommt aber noch die Steigerung in der Schwefelproduktion, welche ja hauptsächlich zur Erzeugung schwefliger Säure in Zellstoffabriken dient, von 193500 auf 235712 t. Der letztere Zuwachs ist der Union Sulphur Comp. in Louisiana zu verdanken, die mit ihrer Förderuug von 228 Millionen Kilo dem italienischen Schwefel immer gefährlicher wird. In der Tat ist die Ausfuhr in Sizilien von 1905 auf 1906 recht beträchtlich gesunken, von 456000 auf 387000 t[2]).

Die größte Kiesproduzentin Europas, die Rio-Tinto-Gesellschaft, förderte seit 1900 regelmäßig etwa 1900000 t im Jahre, von denen 600000 bis 700000 verschifft werden; dagegen ist der mittlere Kupfergehalt der Erze nach ihrem Jahresbericht[3]) von 2,744 auf 2,34 Proz. Cu gefallen und die Kupferextraktion, die regelmäßig 21000 t Kupfer überschritt, 1905 nur noch auf 19530 t gekommen.

Ein eigentümliches Bild unserer schlesischen Zinkindustrie entwirft Speir[4]), indem er behauptet, daß in Schlesien noch 128 Blendeöfen ihre Gase in die Luft gehen lassen und nur wenig mehr als die Hälfte, nämlich 144 Öfen auf Schwefelsäure, 10 auf schweflige Säure, den Schwefel verarbeiten; von mechanischen Öfen, die dort nur bei Giesches Erben arbeiten, gibt Speir noch an, daß ihr Betrieb einfacher sei, wenn sie nicht auf Schwefelsäure arbeiteten!

Der Hegelerofen[5]) mit seinen hin und her gehenden mechanischen Kratzern wird von der Mineral Point Zinc-Company in Depuy für eine Kontaktanlage, die nach dem Schröder-Grillo-Verfahren arbeiten soll, eingeführt; für Kammerbetrieb benutzen ihn Hegeler Brothers in Danville.

Ein Ofen mit rotierendem Herd nach Trego[6]) wird für Zinkerze in Wisconsin verwandt; die Skizze eines Herreshoffofens für Blenden, dessen zwei unterste Etagen mit Zwischenzügen geheizt werden, der sich aber in Amerika nicht bewährt zu haben scheint, geben Hartmann und Benker[7]). Zugleich schildern sie einen neuen rotierenden Ofen nach Ducco: ein liegender, durch äußeren Kranzantrieb sich drehender Eisenzylinder trägt in seiner Aus-

---

[1]) Min.-Ind. 1905, S. 4, 517, 521. — [2]) Chem.-Ztg. 1907, S. 427. — [3]) Min.-Ind. 1905, S. 146. — [4]) Ibid., S. 584. — [5]) Ibid., S. 593. — [6]) U. S. P. 798844. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1188.

mauerung einen schraubenförmigen Rillengang, welcher bei der Drehung das Erz vom einen zum anderen Ende fördert.

Von Verbesserungen des immer mehr eingeführten MacDougall-Ofens beschreibt Winteler[1]) die Konstruktion von Kauffmann, bei der die Hohlwelle durch eingeblasene Luft gekühlt wird und durchgehende Rührarme mit breiter Fläche auf der Durchbohrung der senkrechten Welle aufliegen. Dagegen streicht bei dem Modell von Herreshoff bekanntlich die Kühlluft lediglich durch eigenen Auftrieb durch die Hohlwelle und die Rührarme werden einseitig mit einer Nase in den Ausschnitt der Antriebsachse eingehängt.

Die Staubentwickelung, den wundesten Punkt dieser Öfen, bekämpft Gilchrist[2]) mit einer ausgedehnten Anlage; die Röstgase werden zuerst in einem Kanal mit senkrechten Gußscheidewänden abwechselnd von oben nach unten geführt, gehen dann durch einen Ventilator in den O'Brienschen Zentrifugalreiniger (Cyklon) und haben schließlich noch einen Staubkanal mit abwechselnd rechts und links durchbrochenen Scheidewänden zu passieren.

Im ganzen drängt augenblicklich der Zug der Erzabröstung auf Öfen des Mac Dougall-Typs hin, also auf mehretagige, runde Öfen, bestrichen von Kratzern, die eine zentrale Welle trägt; außer der Staubentwickelung ist freilich die Schwierigkeit der Zugregulierung, die oft dazu zwingt, nahe am Ofen einen Ventilator aufzustellen, ein Nachteil; aber die Ersparnis an Handarbeit und die gleichmäßige Durchröstung sichern dem Ofen schon heute den Vorrang vor den früheren Handöfen — trotz der Kosten, welche das Feinbrechen des Kieses häufig mit sich bringt.

Kammerprozeß. Die allgemeine Schwefelsäurefabrikation hat Feigensohn[3]) in ihren modernen Fragen besprochen: neben Umsetzungs- und Absorptionsapparatur im Kontaktprozeß behandelt er Art und Anordnung von Kammern, Ventilator und Türmen, Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff, Konzentrationen; hierbei ist besonders auf die Schilderung der Zannerschen Anordnung hinzuweisen, bei der eine gußeiserne Eindampfschale direkt im Staubkanal von den heißen Röstgasen bestrichen und damit jedenfalls der beste Weg zur Ausnutzung der hohen im Kiesofen erzeugten Temperatur wieder aufgenommen wird.

Hartmann und Benker[4]) stellten in sehr richtiger Weise für einen modernen Kammerbetrieb, dessen Zug sie durch einen zwischen zwei Gay-Lussac-Türmen aufgestellten Ventilator regulieren, eine Reihe von Forderungen zusammen: 1. Rationelle Konstruktion von Kammern, Türmen und Verbindungsleitungen;

---

[1]) Chem.-Ztg. 30, 467. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1188. — [3]) Chem.-Ztg. 30, 851, 865, 879. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 135.

2. Wasserzerstäubung; 3. exakte Zuführung von Salpetersäure oder Salpeterlösung; 4. Kühlung der Abgase zwischen Kammern und Gay-Lussac-Turm durch Rippenrohrkühlsystem in Wasserkasten; 5. Luftkühlung der Kammerwände durch zweckmäßige Aufhängung des Bleies; 6. Einrichtung von zwei Vorderkammern.

Für die täglichen Verbrauchszahlen und Analysenergebnisse empfahl Coleman[1]) eine graphische Darstellung, um die Kontrolle deutlich vor Augen zu haben.

Über die Stellung des Ventilators sind die Meinungen immer noch geteilt; Niedenführ[2]) trat erneut für den Platz zwischen seinem Konzentrations- und seinem Denitrierungsglover ein; Schliebs[3]), der ebenso wie Hartmann und Benker[4]) und Neumann[5]) die Gloverteilung verwirft, weil der zweite Glover zu kalt werde, empfiehlt, den Ventilator vor den Glover zu stellen; Th. Meyer[6]) ist für die Aufstellung zwischen Glover und Kammer.

Neue Vorschläge für Einzelheiten gaben Primavesi[7]) mit einer Düse, welche durch Luft die Wasserzerstäubung bewerkstelligt, Cellarius[8]) mit einem Zwischenturm, in dem eine Dampfreaktionsturbine die Gase zur Ausscheidung der Säuretröpfchen durcheinanderwirbelt, und vor allem Klaudy[9]), welcher die Salpeterzufuhr durch nitrose, in Birkelands elektrischer Flamme aus Luft erzeugte Gase in Berechnung zog. Die Speisung der Kammer mit Salpetersäuredämpfen, welche durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure erzeugt werden, will die Società Vogel[10]) regelmäßiger gestalten, indem sie diese Dämpfe in den Gay-Lussac einführt und erst nach Absorption in der Säure desselben auf den Glover bringt.

Zur Gewinnung des Selens im Kammerbetriebe gibt Littmann[11]) an, daß bei Zuführung der Kiesofengase an verschiedenen Stellen der Kammer weniger SeO_2 in der Kammersäure, mehr Selen im Kammerschlamm gefunden werde; nach Behandlung des Schlammes mit Salpeter, Ausblasen der Stickoxyde und Salzsäurezusatz fällt man mit schwefliger Säure das Selen. Koch[12]) dagegen zieht es mit Säure mittlerer Konzentration und Permanganat aus, fällt im Filtrat vorhandenes Silber mit Kochsalz und schmelzt das mit schwefliger Säure ausgeschiedene Selen in der Wärme zu nierenförmigen Knollen zusammen.

Von Konzentrationsverfahren skizzieren Hartmann und Benker[13]) die Kesslersche Apparatur mit ihrer Deckenheizung,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 1201. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 61. — [3]) Ibid., S. 671. — [4]) Ibid., S. 953. — [5]) Ibid., S. 474. — [6]) Ibid., S. 523. — [7]) Chem.-Ztg. 30, 300. — [8]) D. R.-P. 166 745 vom 14. Juli 1904. — [9]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 546, 712. — [10]) D. R.-P. 171 088 vom 15. Jan. 1904. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1039. — [12]) D. R.-P. 167 457 vom 2. Dez. 1903. — [13]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 564; vgl. 16, 861.

die Krellschen Bleibadrohre, das Verfahren der Claytonkompagnie, wo die dünne Säure in der Mitte der Oberfläche eines heißen Säurebades einläuft und die konzentrierte Säure am Boden abgezogen wird, Gaillards Vorschlag, einen leeren Turm aus Volvic-Lava mit unten eintretenden Generatorgasen zu beheizen und oben die dünne Säure zu zerstäuben. Ihre eigene Kaskadenkonzentration von 48 Porzellanschalen leistet im Jahre 2100 bis 2300 t in 92/93 Proz. oder 1500 bis 1600 t in 95/97 Proz. haltender Säure mit 15 bis 25 Proz. Kohle, wenn die Ausgangssäure 53° Bé hat. Krell[1]) führt sein Konzentrationsrohr mit einem Stutzen in einen Schlammsammler, so daß durch eine Öffnung ein Kratzer eingebracht und der Schlamm aus dem Rohr in das Sammelgefäß gezogen werden kann.

Zur Theorie des Kammerprozesses wären zunächst die Untersuchungen über die Abgase anzuführen: Inglis[2]) konnte bei Kondensation derselben nur wenig Stickoxydul finden und nahm daher an, daß 50 Proz. des regelmäßigen Salpeterverlustes von der unvollständigen Absorption des N_2O_3 und N_2O_5 in den Gay-Lussac-Türmen herrühre. Dagegen hat Hempel[3]) durch Analyse eben dieses verflüssigten Anteils festgestellt, daß die Menge des N_2O immerhin $^1/_{10}$ Proz. der Abgase ausmacht und also der notorische Verlust des günstigsten Kammerbetriebes tatsächlich in dem Entweichen von Stickoxydul liegt. Daß hierdurch Raschigs Theorie eine starke Stütze erhält, ist Hempel entgangen — wie denn überhaupt die Arbeiten dieses ganzen Gebietes eine eingehende Kenntnis der Raschigschen Veröffentlichungen vermissen lassen.

Lunge und Berl[4]) zeigten für die Absorption von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd, auch unter Beimischung von Luft, daß bei einer Reihe von Versuchsbedingungen die von Raschig erhaltene hervorstechende Bildung von Nitrit nicht eintritt; sie wollen daraus schließen, daß die Oxydation des NO direkt zum NO_2 gehe und nicht erst N_2O_3 sich bilde. Lunge bestreitet daher in der Raschigschen Theorie des Kammerprozesses die Heranziehung der salpetrigen Säure, gibt aber andererseits zu, daß aus Stickstoffperoxyd und schwefliger Säure sich zuerst Sulfonitronsäure (d. h. Raschigs Nitrosisulfosäure) bilde:

1) $$SO_2 + NO_2 + H_2O = O:N(OH).SO_2.OH.$$

Durch Sauerstoff entstehe aus dieser zunächst Nitrosylschwefelsäure:

2) $$2\,O:N(OH).SO_2.OH + O = H_2O + 2\,SO_2(OH).ONO.$$

Die Schwefelsäurebildung kann dann erfolgen durch Wasserspaltung oder (z. B. im Gloverturm) durch Zutritt von schwefliger Säure

---

[1]) D. R.-P. 166557 vom 3. Juni 1904. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 149. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 600. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 807, 852, 881.

und Wasser unter Mitbildung von Sulfonitronsäure, wobei letztere, wie Raschig annimmt, noch nebenbei in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfallen kann:

3a) $$2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + NO + NO_2$$

b) $$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,SO_5NH_2$$

c) $$SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$$

Den drei Wegen der Schwefelsäurebildung soll dann die Stickstoffperoxydbildung als viertes Stadium folgen:

4) $$NO + O = NO_2.$$

Es ist schwer, über diese neue Formulierung Lunges ein Urteil zu fällen: daß ein Stickoxydluftgemisch bei Absorptionen genau so, als ob es N_2O_3 sei, reagieren kann, wurde gerade im letzten Jahre wiederholt bestätigt, so von Leblanc[1]), von Schmidt und Böker[2]), durch die Erzeugung des Calciumnitrits im Birkeland-Eydeschen[3]) Verfahren, die Nitritdarstellung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]). Damit wird aber Lunges Einwand, salpetrige Säure als solche dürfe in die Reaktionsgleichungen nicht mit einbezogen werden, der Boden genommen. Ebenso erweckt es Bedenken, wenn Lunge einerseits die Raschigsche Nitrosisulfosäure annimmt, andererseits die Nitrosylschwefelsäure nicht, wie Raschig will, als Nitrosulfosäure gelten läßt. Dagegen liegt ein Stützpunkt für Lunges Auffassung im Auftreten der Nitrosylschwefelsäure in der Kammer (wenn man diese nicht als zufällige Lösung der Stickoxyde in Schwefelsäure ansehen will!) und im Heranziehen der obigen Gleichung 3b) für die Vorgänge im Glover und im vorderen Kammerraum, wo schweflige Säure im Überschuß vorhanden ist.

Mit Bezug auf diese Verhältnisse nimmt Neumann[5]) bei der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser und schweflige Säure an, daß einerseits durch Abkühlung (wie oben im Glover) dem NO Gelegenheit zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure gegeben werden müsse, andererseits durch Erwärmung (wie unten im Glover) die Zersetzung zu erleichtern sei; er will daher den Kammerprozeß in einer Reihe von Türmen durchführen, die unten Heizzonen (und zwar um so wärmere, je ärmer die Gase an SO_2 werden), oben Kühlzonen haben.

Durch Auffangen der sich bildenden Säure an den verschiedenen Stellen im Innern der Kammer hat Littmann[6]) Mengen, Stärke und Nitrosegehalt der Säure festgestellt und dabei oben und hinten

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 541. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1666. — [3]) Schwed. Pat. 21089 vom 28. Dez. 1904. — [4]) D. R.-P. 168272 vom 20. Febr. 1903. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1702; Lunge, ibid., S. 1922; D. R.-P. 169729 vom 7. Mai 1902. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1177.

in der Kammer die Proben am stärksten nitros gefunden; als die Gasverteilung durch sechs Zuführungsstutzen in der Kammerdecke geregelt war, wurde die Denitrierung besser und die Schwefelsäureerzeugung im ganzen Raum gleichmäßig. Er sieht daher in der Nitrosylschwefelsäure nur ein unvermeidliches Übel und faßt die Stickoxyddisulfosäure Sabatiers (Raschigs Nitrosisulfosäure) als Hauptzwischenprodukt auf, die sich aber nach der direkten Bruttogleichung

$$NO + SO_2 + O + H_2O = NO(OH).SO_3H$$

bilden und mit Wasser in NO und H_2SO_4 zerfallen soll.

Kontaktsäure. Über die Priorität des Kontaktverfahrens von Squire und Messel, die anfängliche Verwendung von Platinrohren und die Erklärung des schädlichen Arseneinflusses spann sich die im Vorjahre entstandene Diskussion weiter zwischen Winteler[1]), Messel[2]), der Aktiengesellschaft Grillo[3]) und der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]).

Von der Schröder-Grilloschen Einrichtung, die in Guayacan in Chile die Röstgase eines Kupfererzes von 22 bis 27 Proz. Schwefel verarbeitet, gab Gmehling[5]) eine neue Schilderung; die Gase werden in Blastürmen, welche mit Koks gefüllt sind, mit Wasser und Schwefelsäure gewaschen, durch konzentrierte Säure getrocknet, in einem horizontalen eisernen Röhrensystem mit einem Brennmaterialverbrauch von $^3/_4$ Kilo pro Kilo Schwefel vorgewärmt und zu 90 bis 96 Proz. mit der porösen Hamborner Kontaktmasse umgesetzt. Das gebildete Anhydrid wird in schmiedeeisernen Kesseln in vorgelegter Säure absorbiert; 1 kg Kontaktmasse liefert in 24 Stunden 2250 kg Säure von 93 bis 96 Proz., die noch Spuren von Blei, Chlor, Arsen, Kalk und 0,045 Proz. Eisen enthält. Die Waschsäure wird mit Schwefelcalcium von Arsen und Kupfer befreit und dann zum Mischen benutzt.

Für Gasreinigung sind zwei Patente zu erwähnen: Shields[6]) leitet die Röstgase durch einen Kegel körnigen Filtermaterials (Kiesabbrände) in einer Kammer mit konischem Boden, aus der eine Schnecke unten die Abbrände regelmäßig abführt, während die Gase in der Mitte unter einer eingelegten Scheibe in das Filter eintreten. Die Maschinenfabriken Augsburg und Nürnberg[7]) blasen die Gase wiederholt durch die Reinigungsapparatur, indem ein Ventilator dieselben mittels einer Ringleitung, welche nur kleine Austrittsöffnungen für das Gas hat, zirkulieren läßt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 237 (dieses Jahrb. XV, 369). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 238. — [3]) Ibid., S. 712 (Chem.-Ztg. 30, 265). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 334. — [5]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1060; vgl. dieses Jahrb. XIII, 356. — [6]) D. R.-P. 180070/1 vom 1. Sept. 1904. — [7]) D. R.-P. 169818 vom 24. Dez. 1904.

Die Kontaktapparatur teilen die Höchster Farbwerke[1]) in einen auf 500° erhitzten und einen 450° heißen Raum und brauchen dadurch den ersten Raum nur mit zwei Zehntel vom Kontaktmaterial des zweiten zu füllen. Die Tentelewsche[2]) Fabrik ordnet in einen oberen wärmeausstrahlenden Raum den größeren, in einen unteren wärmegeschützten Raum den kleineren Teil der Kontaktmasse ein, wobei der letztere die völlige Restumsetzung erzielen soll.

Zur Absorption der Anhydriddämpfe empfiehlt Schlamp vom Hofe[3]) übereinanderliegende, abwechselnde Absorptions- und Kühlkammern, welche die vorgelegte Schwefelsäure von oben nach unten, das SO_3 von unten nach oben durchstreicht.

Für die Theorie der Platinwirkung leiteten Wöhler, Foss und Plüddemann[4]) aus der allmählich ansteigenden Umsatzwirkung der Oxyde PtO und PtO_2 die Folgerung ab, daß die Platinkatalyse nicht durch Bildung solcher Oxyde, sondern eher, der Englerschen Entwickelung entsprechend, durch ein endothermes Peroxyd zu deuten sei.

Endlich ist noch eine Angabe Muthmanns[5]) von Interesse, nach der schweflige Säure durch die elektrische Hochspannungsflamme sich oxydieren läßt; zu 98 Proz. soll SO_3 = Bildung nach der Umsetzungsgleichung

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$$

eintreten.

Salz, Soda, Alkali. Von den Salz produzierenden Hauptländern sind in den letzten 10 Jahren Frankreich und Indien mit je 1 000 000 t und England mit rund 2 000 000 t stehen geblieben; dagegen stieg die Gewinnung in den Vereinigten Staaten[6]) von 1 995 000 t im Jahre 1896 auf 3 297 000 t im Jahre 1905, in Deutschland im selben Zeitraume von 1 303 000 auf 1 777 500 t, in Rußland von 1 340 000 auf 1 800 000 t für 1902, das letzte statistisch vorliegende Jahr.

Im Gebiete der Leblanc-Soda wächst die Schwefelregeneration weiter: England produziert nach Chance-Claus jetzt 20 000 bis 30 000 t Schwefel[7]). An Stelle des Raseneisenerzes empfehlen die Chemische Fabrik Rhenania und Projahn[8]) Bauxit als Füllmaterial für den Clausofen. Auch die Patente der Société Procédés de Lard[9]), welche Staub durch gepulvertes, herumgeschleudertes Material niederschlagen, gehören hierhin: sie kondensieren Schwefeldämpfe durch einen Schwefelregen, den sie durch Peitschen flüssigen Schwefels erzeugen.

---

[1]) D. R.-P. 169 728 vom 25. Dez. 1900. — [2]) D. R.-P. 178 762 vom 30. August 1904. — [3]) D. R.-P. 166 599 vom 22. Juni 1904. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3538. — [5]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1173, 1437. — [6]) Min.-Ind. 1905, S. 512. — [7]) Ibid., S. 519. — [8]) D. R.-P. 173 239 vom 12. Juni 1904. — [9]) D. R.-P. 168 344 vom 3. Sept. 1904 und 168 870 vom 6. Sept. 1904.

Eine lange Reihe von Einzelheiten aus der Fabrikation der Ammoniaksoda hat Jurisch[1]) gegeben; sie erstrecken sich auf die Untersuchung aller Laugen, auf die Kontrolle der Bicarbonatapparatur, der Calcination, des Sesquicarbonats, der Turmwascher, der Absorption des Ammoniaks usf.

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Vakuumapparaten, deren verschiedene Konstruktionen für Lösungen, welche feste Körper ausscheiden, Lewkowitsch[2]) beschrieb. Die mehrfache Wärmeausnutzung befördert Theissen[3]) mittels eines Propellers, durch den die Dämpfe des ersten Apparates gegen die Heizfläche des zweiten geschleudert werden, während die unkondensierbaren Gase durch regulierbare Auslaßöffnungen abblasen. Lillie[4]) sucht die Krustenbildung an der Wand der Eindampfapparate durch Wechsel der Richtung von Heizmittel und Lauge zu vermeiden und ordnet dazu eine Reihe von Kammern, die an beiden Enden durch Abschlußorgane verbunden sind, nebeneinander an. Um beim Konzentrieren von Sole hochgespannten Dampf zu gewinnen, läßt Moll[5]) die Lauge aus dem direkt beheizten Erhitzer durch ein drosselndes Rückschlagventil in den Verdampfer treten.

Die Kaustisierung von Soda- und Pottaschelösung untersuchte Leblanc[6]) mit einer Reihe von Mitarbeitern; sie fanden für Normallösung bei Soda eine Umsetzung von 99,3 Proz., für Dreifachnormallauge 93,7 Proz. bei 100 und 150°, bei Pottasche entsprechend 98,2 und 93,6 Proz.; für die Technik folgern sie hieraus, daß lediglich Temperatur, Rührung und Kalküberschuß die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen können, eine Drucksteigerung aber ohne Einfluß bleiben muß. Für die Wiedergewinnung des Kalkschlammes kommen allmählich rotierende, mit Gas beheizte Öfen in Betracht, bei denen oben der Schlamm eingepumpt und unten reiner gebrannter Kalk gewonnen wird; Cayen[7]) beschrieb einen solchen Ofen, der zugleich Kalkstein zur Deckung der Verluste brannte.

Interessant ist ein Kreisprozeß zur Herstellung von Ätzalkali aus Bisulfat mit Hilfe von stets wieder verwandtem Dicalciumphosphat, den Crudo[8]) patentierte: die Bisulfatlösung wird mit dem Dicalciumphosphat zu Normalalkaliphosphat, freier Phosphorsäure und sich abscheidendem Gips umgesetzt. Das Filtrat wird mit so viel Tricalciumphosphat und Kalk versetzt, daß Dicalciumphosphat ausfällt und Dialkaliphosphat in Lösung bleibt; nach aber-

---

[1]) Chem.-Ztg. 30, 681, 719, 799, 821, 880, 895, 904, 1073, 1091, 1143, 1170. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 1149. — [3]) D. R.-P. 167422 vom 10. Nov. 1904. — [4]) D. R.-P. 171715 vom 22. Okt. 1904. — [5]) D. R.-P. 169644 vom 10. Sept. 1904. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 181. — [7]) Chem. Centralbl. 1906, 1, 975. — [8]) D. R.-P. 173902 vom 18. Dez. 1904.

maligem Filtrieren wird das letztere durch weiteren Kalk in ausfallendes Tricalciumphosphat und Alkalihydrat übergeführt.

Salzsäure, Chlor. Die Absorptionstürme für saure Gase wurden früher mit Koks oder säurefesten Steinen gefüllt; ihnen folgten Tonschalen und Tonringe. Im letzten Jahre sind besondere Füllkörper wieder von verschiedensten Seiten empfohlen worden: Guttmannsche Hohlkugeln von Heinz[1]), Winkelkörper von Rabe[2]), Platten von Lunge[3]), Lüttgens Rhomboëder von Liebig[4]), Scherffenbergs geriffelte Rhomboëder von Feigensohn[5]).

Obwohl vorläufig der Bedarf an Sulfat höher ist als der an zugleich erzeugter Salzsäure, ist wieder ein Patent, welches die Säure aus den Elementen herstellt, erschienen: Hoppe[6]) will Chlor (oder Brom) und Wasserstoff mit Hilfe von Metallchloriden, die in der Wärme mit Wasser zersetzlich sind, nach folgenden Reaktionen vereinigen:

$$ZnCl(OH) + Cl + H = ZnCl_2 + H_2O = ZnCl(OH) + HCl;$$
$$ZnCl(OH) + H_2O = Zn(OH)_2 + HCl.$$

Über die Theorie des Deaconprozesses arbeiteten Lewis[7]), der die Gleichgewichtskonstante desselben berechnete, und Levi und Voghera[8]), welche für den Katalysator außer der Azidität zum Wasser jetzt noch eine Neigung zur Oxychloridbildung, wie Deacon es früher annahm, für erforderlich halten.

Elektrolyse. Die Fabrikation der Perchlorate, die in Sprengstofftechnik und Feuerwerkerei gebraucht werden, beginnt nach Couleru[9]) mit der elektrolytischen Darstellung des Natriumchlorats, das durch Zusatz von Kalksalzen oder Chromaten in einer Konzentration von 750 g pro Liter mit 85 Proz. Stromausbeute erhalten wird. Mit gleicher Ausbeute läßt sich die konzentrierte Chloratlösung dann bei 10° mit Platinanoden unter Neutralisieren oder Entfernen des neugebildeten Alkalis in Natriumperchlorat überführen; dies wird schließlich mit Kalium- oder Ammoniumsalz in die entsprechenden Perchlorate verwandelt, so daß für Kaliumperchorat 44 M., für Ammoniumperchlorat 72 M. an Selbstkosten sich berechnen.

Für Chlornatriumelektrolyse patentierte Wunder[10]) die Verwendung einer Schmelze von Kieselsäurealkalichlorid:

$$6\,NaCl + 3\,SiO_2 = Na_2Si + 2\,Na_2SiO_3 \ldots + 6\,Cl.$$

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 705, 1993. — [2]) Ibid., S. 708. — [3]) Ibid., S. 1125. — [4]) Ibid., S. 1806. — [5]) Ibid., S. 2099. — [6]) D. R.-P. 166598 vom 1. Juli 1903. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1380. — [8]) Gazz. chim. ital. 36, I, 513; dieses Jahrb. XV, 372. — [9]) Chem.-Ztg. 30, 213. — [10]) D. R.-P. 165487 vom 14. Sept. 1904.

Die beiden Kathodenprodukte geben mit Wasser eine Silikatlösung, die mit Kalk zu Natron, mit CO_2 zu Soda verarbeitet werden kann.

Im ganzen liegt in den letzten Jahren der Haupterfolg der Elektrolyse bei den fünf Firmen der Aluminiumindustrie[1]), die dank der steigenden Verwendung ihres Produktes ständig sich ausdehnen können; von der Pittsburgh Reduction Comp. mit 6500 t Jahresproduktion in ihren drei Werken zu Niagara Falls, Massena und Shawingian Falls ist die Aluminiumindustrie A.-G. überflügelt, die in Neuhausen, Landgastein und Rheinfelden 3675 t erzeugt; eine Produktion von etwas über 2000 t hat jede der drei weiteren Gesellschaften, die British Aluminium Company in Foyer, Milton und Sarpsfos, die Société électrométallurgique Française in Forges, La Praz und Saint Michel und die Société des Produits Chimiques d'Alais in Calypso und Saint Félix. Die letztere Gesellschaft[2]) calciniert das Tonerdehydrat zu vollkommen wasserfreier Tonerde durch Zusatz von 1 Proz. Fluor in Form von Flußsäure oder Aluminiumfluorid. Die Aufschließung von Bauxit will Curtius[3]) mit Natronlauge bewerkstelligen, indem er auf 1 Mol. Al_2O_3 1,7 Mol. Natron nimmt und durch zweistündiges Kochen dann 97 Proz. Tonerde gewinnt.

Kaliindustrie. Zur Erinnerung an die Erschließung des ersten Kalisalzlagers im Jahre 1856 gab Precht[4]) einen Rückblick auf die Ausdehnung der Kalidüngung und die Entwickelung der 28 deutschen Kaliwerke.

Die Chlormagnesiumablaugen, die Wagner[5]) durch Kalk, Mehner und Plock[6]) durch Magnesiumsulfat zum Bergeversatz geeignet machen will, sind ebenso wie die Pottaschedarstellung durch das Kaliummagnesiumdoppelsalz ständig wiederkehrende Schmerzenskinder. Neustaßfurt[7]) will jetzt die glatte Umsetzung:

$$2\,(MgCO_3,\ KHCO_3,\ 4\,H_2O) + MgO + H_2O$$
$$= 3\,(MgCO_3,\ 3\,H_2O) + K_2CO_3 + H_2O$$

mit jeder Magnesia bei 20 bis 50° (statt unter 20°) erhalten.

Stickstoffverbindungen. Gegenüber dem chilenischen Salpeter werden die kalifornischen Salpeterlager von San Bernardino in der Mineral Industry[8]) recht skeptisch betrachtet; neben den 1733000 t, auf die Chiles Produktion gestiegen ist, erreicht aber

---

[1]) Min.-Ind. 1905, S. 11. — [2]) D. R.-P. 165612 vom 16. März 1905. — [3]) D. R.-P. 175416 vom 22. Mai 1904. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1. — [5]) D. R.-P. 167219 vom 24. Jan. 1903. — [6]) D. R.-P. 172441 vom 14. Dez. 1904. — [7]) D. R.-P. 172313 vom 13. Juni 1902. — [8]) Chem. Ind. 29, 227, 257; Min.-Ind. 1905, S. 500, 515.

der indische Kalisalpeter immer noch eine jährliche Ausfuhr von 20000 t.

Für die alte Salpetersäurefabrikation schlägt Griesheim[1]) eine gleichzeitige, allmähliche Eingabe von Salpeter und Schwefelsäure in die 170 bis 180° heiße Retorte vor. Bei dem Verfahren von Skoglund, welches Otto[2]) beschrieb, schließt sich an die Öfen ein gefüllter Tonturm, an diesen ein wassergekühlter Kondensator an, so daß die in letzterem verdichtete Säure beim Herunterrieseln im Turm durch die emporsteigenden warmen Gase von Stickoxyden und Chlor befreit wird und unten rein abläuft; die Abgase passieren mit Wasser oder Schwefelsäure beschickte Endtürme. Nicht ganz originell ist ein Dieffenbachsches[3]) Patent, aus verdünnter Salpetersäure konzentrierte durch Destillation mit Polysulfaten herzustellen.

Neue Wege, Nitrit aus Salpeter zu erhalten, werden von drei Seiten angegeben: Binsfeld[4]) reduziert die Salpeterlösung mit Zinkstaub nach Zusatz von Ammoniak, welches die Nebenbildung von Alkali und Stickgas einschränken soll; Böhringer u. Söhne[5]) elektrolysieren sie mit einer Quecksilberkathode nahe der Siedetemperatur; Kuhnheim[6]) behandelt eine alkalische Nitratschmelze mit Elektrolytkupfer und gewinnt dann elektrolytisch aus dem entstehenden Kupferoxyd das Kupfer zurück.

Luftstickstoff. Die verschiedenen Arten der Verwertung des Stickstoffs der Luft stehen im Vordergrunde des Interesses; die Stickoxydflamme und der Kalkstickstoff sind denn auch bei den meisten vorjährigen Versammlungen behandelt worden: vor der deutschen Bunsengesellschaft durch Förster, Nernst, Klaudy und Erlwein[7]), auf dem Internationalen Kongreß zu Rom von Frank[8]), vor der Society of Chemical Industry durch Guye[9]), im Verein deutscher Ingenieure durch Muthmann[10]), ähnlich von Neuburger[11]) und Bodenstein[12]) usf. Die durch den Magneten ausgebreitete Flammenscheibe Birkelands und die von Frank gefundene Stickstoffabsorption des Calciumcarbids sind die beiden Wege, auf denen die heutige Technik eifrig weiter baut und bei denen noch unsicher ist, welcher sich billiger stellen wird.

Durch diese Verfahren ist das Bewußtsein, daß wir eine Reihe von Wegen, den Luftstickstoff zu binden, schon seit langer Zeit kennen, etwas in den Hintergrund getreten.

---

[1]) D.R.-P. 170532 vom 23. Febr. 1904. — [2]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 325. — [3]) D. R.-P. 174736 vom 8. Sept. 1903. — [4]) D.R.-P. 168450 vom 1. Sept. 1904. — [5]) D.R.-P. 174737 vom 17. Nov. 1903. — [6]) D.R.-P. 175096 vom 1. Mai 1904. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 525 ff. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 835. — [9]) Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 567; Chem. Ind. **29**, 85. — [10]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure 1906, S. 1169. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1761, 1810, 1843. — [12]) Ibid. **19**, 14.

Der nächstliegende von ihnen wäre ja die Nutzbarmachung durch Bakterien im Erdboden, die aber auf den ersten Blick recht große Flächen verlangt; denn der Stickstoffgehalt des jährlichen Pflanzenwuchses beträgt pro Hektar 40 bis 100, bei Hülsenfrüchten 150 bis 250 kg; wie gering die assimilierte Menge bei den Stickstoff sammelnden Bakterien ist, stellten Haselhoff und Beckmann [1]) zusammen; nach ihnen wird, auf 1 g Dextrose berechnet, gebunden bei den verschiedenen untersuchten Bakterien:

nach Winogradsky	2 bis 3 mg N
„ Beijerinck	6,93
„ Vogel	8,52
„ Gerlach u. Vogel	8,9
„ Haselhoff u. Beckmann	0,42 bis 2,74

Den zweiten Weg gibt die bekannte Cyanbildung bei metallurgischen Prozessen, die Bunsen und Playfair 1845 nachwiesen, und die Marguerite und Sourdeval durch Benutzung von Baryumverbindungen schon 1860 praktisch gelöst zu haben glaubten. Die Cyanverbindungen können mittelbar oder unmittelbar in Ammoniak umgesetzt werden. Hierhin gehören z. B. die Patente Schmidts [2]), Gemische von Magnesium und Kohle in Gegenwart von Alkalicarbonat oder besser Natriummetall durch übergeleiteten Stickstoff in Cyannatrium überzuführen. Die wichtigste Methode dieser Art ist aber die durch Frank entdeckte Bindung des Stickstoffs durch Carbide geworden.

Die dritte Möglichkeit wäre die eines Aufbaues des Ammoniaks aus seinen Elementen, ev. unter Zuhilfenahme zuerst aus dem Stickstoff gebildeter Nitride. Bei einem Teile der hier vorgeschlagenen Verfahren kann aber für die geringen, so erzeugten Ammoniakmengen auch eine vorhergehende Cyanbildung in Frage kommen. Im letzten Jahre wurden von hier anknüpfenden Prozessen veröffentlicht: ein Patent der Westdeutschen Thomasphosphatwerke [3]), bei Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen Mischgas und Stickstoff unter Kühlung auf 80° in NH_3 zu verwandeln, und drei Patente von Ireland und Sugden [4]), mit einem Luft-Dampfgemisch oder Luft und Wassernebel bei 40° in Retorten über Torf, Kohle und Holz Ammoniak zu gewinnen. Es bleibt dabei fraglich, aus welcher Verbindung die pro 300 kg Torf erhaltenen 12,64 kg Ammonsulfat stammten.

Der vierte Weg endlich benutzt die Bildung des Stickoxyds aus Luft in der elektrischen Flamme. Die Versuche der Atmospheric Products Company [5]), in einem Rohr, dessen

---

[1]) Landw. Jahrb. 35, 386 (1906). — [2]) D. R.-P. 176080, 180118 vom 10. Okt. 1905. — [3]) D. R.-P. 179300 vom 31. Jan. 1902. — [4]) D. R.-P. 175401, 176616, 180141 vom 6. Okt. 1903. — [5]) D. R.-P. 179288 vom 10. Juli 1902.

Wandungen feststehende Elektroden durchbrechen, die Gegenelektroden rotieren zu lassen, haben nur noch historisches Interesse.

Kristian Birkelands[1]) Hauptpatent beschreibt die Wirkung eines kräftigen Magnetfeldes auf den Lichtbogen, dessen Volum dadurch um mehrere hundert Male wächst, und beansprucht als Neuerung bei dieser 1861 von Plücker ja bereits gefundenen Erscheinung das Einblasen eines Luftstromes zur Erzeugung eines konstanten Stromes nitroser Gase. Ergänzend setzt die Norske Kvälstoffkompagnie[2]) zur Erzeugung einer gewölbeförmigen Flamme den elektrischen Lichtbogen unsymmetrischer Magnetisierung aus und führt im schmalen Ofenraum an den Breitseiten die Gase zu und ab. Zur Nitritdarstellung[3]) werden die nitrosen Dämpfe rasch, ehe höhere Oxyde sich bilden, in Alkalien eingeleitet; um Ammoniak zu fabrizieren, will die Norwegische Gesellschaft für elektrochemische Industrie[4]) die Gase in kaustischem Alkali, statt mit Kalkstein oder Kalk, absorbieren und die Lösung ohne Diaphragma, nach Cassel[5]) unter Zusatz von Bleisalz, elektrolysieren.

Ein anderes Verfahren von Pauling, den Flammbogen von einer hohlen Spitze, durch die Luft eingeblasen wird, auf eine gelochte Platte übergehen zu lassen, wird nach Wenzel[6]) von der Salpetersäure-Industriegesellschaft bei Innsbruck in Betrieb gebracht; die bei 1200° erhaltenen Stickoxydgase werden dabei durch Einblasen bereits abgekühlter früherer Reaktionsgase angereichert[7]).

Ein dritter von Pawlikowski[8]) herrührender Prozeß soll von der Chemischen Fabrik Rupa, Görlitz, ausgenutzt werden: die nötige Hitze wird durch Verdichtung der angesaugten Luft in einem Kompressionszylinder, in dem eine Flamme weitere Energie erzeugen kann, gewonnen; beim Expansionshub soll die Kompressionsenergie zuerst als mechanische Arbeit ausgenutzt und dann nach geöffnetem Ventil das gebildete Stickoxyd in die Absorptionsapparatur geblasen werden.

Den neuesten Fortschritt gibt die Erzeugung meterlanger Flammen in einem engen Rohre, welche der Badischen Anilin- und Sodafabrik[9]) durch Einblasen der Luft am einen Pole gelang.

Nach dem Frankschen Verfahren[10]) andererseits werden in Piano d'Orta jährlich 3000 t Kalkstickstoff aus Carbid und nach Linde sauerstofffrei gemachtem Luftstickstoff gewonnen. Durch die Gesellschaft für Stickstoffdünger, Westeregeln, erwuchs Frank

---

[1]) D. R.-P. 179 882 vom 5. April 1903. — [2]) D. R.-P. 179 825 vom 1. April 1906. — [3]) Schwed. Pat. 21 089 vom 28. Dez. 1904. — [4]) Schwed. Pat. 20 972 vom 1. März 1904. — [5]) D. R.-P. 175 480 vom 2. Sept. 1904. — [6]) Österr. Chem.-Ztg. 9, 34. — [7]) Franz. Pat. 365 070 vom 10. April 1906. — [8]) D. R.-P. 161 321, 171 623 vom 26. Mai 1903. — [9]) Franz. Pat. 157 358 nebst Zusätzen. — [10]) Chem.-Ztg. 30, 449; Caro, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1569.

eine Konkurrenz, und zwar auf Grund des Polzeniuszschen[1]) Patentes, die Stickstoffaufnahme des Carbids durch Zusatz von 10 bis 15 Proz. Chlorcalcium zu beschleunigen und zu erhöhen. Carlson[2]) empfahl statt dessen einen Zusatz von Fluorcalcium, der das Produkt nicht hygroskopisch werden läßt. Das Polzeniuszsche Verfahren, dessen Wirkungsweise sicher aber noch nicht aufgeklärt ist, wird von der Deutschen Carbidgesellschaft in Frankfurt und der Aktiengesellschaft Azote in Genf ausgenutzt.

Ein drittes Patent gleicher Art endlich bearbeitet die internationale Nitritgesellschaft in Zürich mit Hilfe der von Serpek[3]) vorgeschlagenen Aluminiumcarbide.

Düngerfabrikation. Die Mineral Industry[4]) schildert das Palmaersche Verfahren, Phosphorite mit elektrolytisch erzeugter Lösung von Chlorat und Hypochlorit zu behandeln, so daß unter Rückgewinnung der Chloratlauge saures Calciumphosphat mit 32 bis 36 Proz. löslicher Phosphorsäure erhalten wird. Clemm[5]) will eine Mischung von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium elektrolysieren und dabei Chlor und citratlösliches Phosphat herstellen.

Die Thomasschlacken lassen sich nach Plock und Mehner[6]) durch Zusatz von Feldspaten zu der flüssigen Schlacke, nach Mathesius[7]) durch Behandlung vorher schnell gekühlter Schlacke mit gespanntem Wasserdampf aufschließen.

Humussaure Düngstoffe will Gerdes[8]) erhalten durch Behandeln von Braunkohlen, Torf, Humuserde mit Alkalien und Mengen mit Silikaten und Phosphaten. Der Rohcarnallit soll nach Heine[9]) durch Calcinieren mit Kalk ein direkt haltbares Düngemittel geben.

Besonderes Interesse verdienen die Ausführungen Hempels[10]), daß man durch Bakterien in Oxydationsfiltern den Stickstoff der Abfallwässer unserer Wohnungen völlig als Salpetersäure gewinnen kann und daß hier also das technische Problem einer organischen Stickstoffabrik aus konzentrierten Fäkalien nahe liegt.

Kleinere Produkte. Die toskanische Borsäure-Industrie in ihrer Entstehung, Ausbildung und heutigen Ausdehnung schilderte Nasini[11]) in einer von Frank[12]) teilweise wiedergegebenen Monographie ausführlich.

---

[1]) D. R.-P. 163320; vgl. dieses Jahrb. XV, S. 373. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 1261. — [3]) Deutsche Patentanmeld. S. 21275, 22625, veröffentlicht am 5. Nov. 1906. — [4]) Min.-Ind. 1905, S. 493. — [5]) D. R.-P. 178024 vom 1. März 1904. — [6]) D. R.-P. 167246 vom 17. März 1904. — [7]) D. R.-P. 168396 vom 14. Juni 1903; 169604 vom 3. Juni 1904. — [8]) D. R.-P. 165976 vom 17. Jan. 1902. — [9]) D. R.-P. 169450 vom 8. Okt. 1904. — [10]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 555. — [11]) R. Nasini, I Soffioni Boraciferi. Roma, Accademia dei Lincei 1906. — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 258.

Eine Reihe von Neuerungen behandelt das Gebiet der Superoxyde. Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd zeigen nach Heinrici[1]) nach Zusatz geringer Mengen von Acylamiden (Acetamid, Acetanilid, Phenylharnstoff) einen weit geringeren Rückgang; durch Behandeln reinen Wasserstoffsuperoxyds mit den entsprechenden trockenen, wasserfreien Oxyden stellte Merck[2]) hochprozentiges MgO_2 und ZnO_2, durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit reiner Barythydratlösung das Baryumsuperoxydhydrat[3]) dar. Andererseits erhielt Krause[4]) aus Natriumsuperoxyd mit Magnesiumsalzen ein 27proz., haltbares MgO_2, wenn er das ungewaschene Produkt rasch trocknete, dann erst auswusch und nachher nochmals bei 50 bis 60° trocknete.

Für haltbare Hydrosulfite, die nach der eleganten Darstellungsweise[5]) aus schwefliger Säure und Natrium in Äther vielleicht zu teuer werden, empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik[6]) die Behandlung mit hochprozentiger Alkalilauge (1 Vol. konzentrierte Lösung mit 1 bis $1^1/_2$ Vol. 50proz. Natronlauge bei 50°) und zur Erzielung schwerer sandiger Pulverform ein Erwärmen der Hydrosulfitlösung auf 50 bis 70°, ev. unter Zugabe von Kochsalz, Sulfat, Soda, Nitrat, Acetat zum Aussalzen.

Glas. Eine Reihe von Patenten gibt Verfahren an, um blasenfreies Quarzglas zu erhalten: Heraeus[7]) erhitzt die einzelnen Quarzstücke zuerst auf 600° und gibt sie dann erst zu der im elektrischen oder Knallgasofen geschmolzenen Masse; um Hohlkörper herzustellen, wird das Quarzglas ausgebohrt oder mit einem Stempel in eine Matrize eingepreßt und dann ausgeblasen. Bredel[8]) leitet das Schmelzgut durch einen luftleeren Kanal in die luftleer gemachte Gießform und entfernt die Luftbläschen, indem er das Schmelzgut bei 1200° einer wasserstoffreichen Knallgasflamme aussetzt. Day und Sepherd[9]) wieder erhitzen das Quarzpulver ohne Druck auf 2000° und lassen hierauf bei 1500° den Quarz zusammenfließen.

Ton. Die Gießbarkeit des Tones bearbeitete Förster[10]) besonders in Hinsicht auf die Behandlung mit alkalischem Wasser; er wies nach, daß nur die feinsten, nicht filtrierbaren Teilchen diese Fähigkeit erhalten, und deutet sie durch kolloidale, negativ geladene Formen. Ähnlich erklärte Rohland[11]) die Plastizität der

[1]) D. R.-P. 174190 vom 12. Juli 1904. — [2]) D. R.-P. 171372 vom 6. Juni 1903. — [3]) D. R.-P. 170351 vom 9. März 1905. — [4]) D. R.-P. 168271 vom 27. Juli 1901. — [5]) D. R.-P. 148125. — [6]) D. R.-P. 171362 vom 19. Aug. 1904; 171363 vom 23. Sept. 1904; 171991 vom 2. April 1905; 172929 vom 4. April 1905. — [7]) D. R.-P. 172466 vom 27. Okt. 1904; 175385 vom 27. Okt. 1904. — [8]) D. R. P. 164619 vom 9. März 1904. — [9]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1913. — [10]) Chem. Ind. 28, 733. — [11]) Ibid. 29, 297.

Tone, die durch das sogenannte Faulen gesteigert wird, aus hydrolytisch entstandenen, kolloidalen anorganischen Stoffen und organischen, schleimigen Bestandteilen.

Zement. Eine mangelhafte Konstanz im Volumen des Portlandzements ist nach Campbell und White[1]) auf Gegenwart freien Kalks und auch freier Magnesia, welche aber nicht so schädigend als der Kalk wirkt, zurückzuführen. Beim Zerfall unzureichend erhärteter Betonschichten in Wasser stellte Gary[2]) fest, daß aus den hydraulischen Bindemitteln Kalkhydrat in Lösung geht. — In Fortsetzung seiner Hydrationsversuche findet Rohland[3]), daß schwefelsaure Salze als negative Katalysatoren, Aluminiumverbindungen dagegen beschleunigend wirken; die Wirkung des Katalysators ist um so kleiner, je größer die Hydrationsgeschwindigkeit an sich ist.

Aus feuerflüssigen Schmelzen (Schlacken und vulkanischen Gesteinen) will Pohl[4]) einen Zement durch Zerstäuben und Mengen mit glühendem Kalkmehl darstellen.

Aus der praktischen Betriebseinrichtung wäre zu erwähnen, daß in den Vereinigten Staaten[5]) rotierende Öfen von 100 bis 150 Fuß Länge sich verbreiten; zum Mahlen werden Griffinmühlen mit drei Rollen, die Kentmühle und Rohrmühlen benutzt; dazu führt sich der Windseparator allmählich ein.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1273. — 2) Mitt. Königl. Mat.-Prüf.-Amt 24, 273. — 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 337. — 4) D. R.-P. 165845 vom 28. April 1904. — 5) Min.-Ind. 1905, S. 67.

Technologie der Kohlehydrate.

Von

A. Herzfeld und **C. Heinrici.**

Zuckerfabrikation.

Literatur. Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation, begründet von Dr. K. Stammer. Herausgegeben von Dr. Joh. Bock. 44. Jahrgang. 1904. Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.

Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation von Dr. A. Rümpler. Mit 368 Abbildungen nebst 2 Tafeln. 1906. Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn. Als Teil des bekannten Enzyklopädischen Handbuchs der technischen Chemie von Muspratt gibt das Buch in objektiver Darstellung eine ausführliche Übersicht über die gesamte Zuckerindustrie und Zuckerchemie. Wegen seiner Vielseitigkeit wird sich das Werk als brauchbares Nachschlagebuch erweisen, um so mehr als der Verfasser Praxis und Theorie in gleicher Weise zu ihrem Recht kommen läßt.

Die Rübenzucht in Kleinwanzleben. Im Selbstverlage der Zuckerfabrik Kleinwanzleben, vorm. Rabbethge und Giesecke, A. G.

Chemisch-technisches Vademekum für Zuckerfabriken. II. Teil. 1901 bis 1905. Von Ingenieur-Chemiker A. Gröger, Verlag der k. k. Prerauer Zuckerfabriken.

Die Maschineneinrichtungen von Rohzuckerfabriken und Zuckerraffinerien, mit besonderer Berücksichtigung ihres Dampfverbrauches. Ein Handbuch für Maschinen-Ingenieure und Zuckerfabrikbeamte von Alfred Schiffner, Oberingenieur, Selbstverlag. Prag 1906.

Teubners Handbücher für Handel und Gewerbe: H. Paasche, Die Zuckerproduktion der Welt. Verlag von Teubner, Leipzig.

Der deutsch-amerikanische Handelsvertrag, die kubanische Zuckerproduktion und die Zukunft der Zuckerindustrie von Dr. Julius Wolf, Professor der Staatswissenschaften an der Universität Breslau. Jena, Gustav Fischer, 1906.

Von großer Bedeutung und Tragweite waren für die Zuckerindustrie und ihre interessierten Kreise die anläßlich des VI. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Rom 1906 abgehaltenen Versammlungen. Aus der Fülle der anregenden wissen-

schaftlichen Vorträge sind hier nur die wichtigsten zur Sprache gebracht und an den betreffenden Stellen eingeflochten worden. Von internem Interesse und mehr auf analytischem Gebiete sind die Vorträge auf der V. Versammlung der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung, abgehalten zu Bern 1906. Auch dieser ist an der betreffenden Stelle Erwähnung getan.

Landwirtschaft. Um die Einwirkung des Kalkstickstoffs auf die Keimungsenergie zu studieren, hat Schulze[1]) eine große Anzahl von Vegetationsversuchen mit allen landwirtschaftlichen Sämereien, bei denen Stickstoffdüngung in Frage kommt, angestellt. Hierbei wurde teils unmittelbar nach der Düngung gesät, teils in bestimmten Perioden, wobei sich nur bei den sofort nach der Düngung gesäten Pflanzen eine Herabsetzung der Keimkraft bemerkbar machte und bei vielen sogar keine, wie bei Hafer, Rüben und Buchweizen. Wurden die Samen acht Tage nach der Düngung eingebracht, so zeigte der Kalkstickstoff bei keiner der Sämereien einen schädlichen Einfluß, weshalb die Regel einzuhalten ist, daß die Düngung 8 bis 14 Tage vor der Saat zu erfolgen hat.

Versuche zur Prüfung der Verwendbarkeit des Kalkstickstoffs zur Düngung von Hardt[2]) verfolgen den Zweck, die Düngewirkung des Kalkstickstoffs bei verschiedener Anwendung und eine eventuelle schädliche Wirkung desselben auf die Keimung der Samen nachzuweisen.

Interessante Beobachtungen über normale und abnormale Stengelbildung bei Schoßrüben und Untersuchungen über die Wanderung des Zuckers in der Rübe stellten Briem und Strohmer[3]) an. An der Hand botanischer und morphologischer Betrachtungen sind die normale Entwickelung und Gestaltung des Rübenstengels und auch die Bildung von Stengeln bei Schoßrüben beschrieben. An zwei anormalen einjährigen Schoßrüben wurden Messungen und Wägungen vorgenommen, die für die Entwickelungsgeschichte der Zuckerrübe nicht unwichtig erscheinen. Die chemische Untersuchung obengenannter Abnormitäten lieferte den Beweis, daß die Umwandlung des reduzierenden Zuckers bereits im Rübenblatte selbst erfolgt und der Zucker schon als Saccharose in die Wurzel transportiert wird und daß als feststehend zu betrachten ist, daß die Saccharose der Rübenwurzel kein Umwandlungsprodukt von aus dem Blatte eingewanderter Monose darstellt, sondern daß die

---

[1]) Fühlings landw. Ztg. 1905, S. 817. — [2]) Landw. Presse 32, 827. — [3]) Österr. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 23.

Saccharose als solche in dieselbe transportiert wird und auch als solche hier zur Ablagerung gelangt.

Die aus der gleichen Samensorte und auf demselben Felde unter gleichen Wachstumsbedingungen erwachsenen beiden abnormen Rüben unterschieden sich in ihrem Zuckergehalt und zwar in der Hinsicht, daß die Rübe mit geringerem Wurzel- und Stengelgewicht zuckerreicher war. Es wird also die Anschauung bestätigt, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Zuckergehalt der Rübenwurzel in ersterer Linie von einer günstigen Entwickelung des Blattapparates abhängig ist.

Die Schädlichkeit des Abblattens der Zuckerrüben vor der Ernte beweist Strohmer[1]) durch exakt ausgeführte Untersuchungen über die Bildung und Aufspeicherung der Saccharose in der Rübenwurzel. Da den rübenbauenden Landwirten die Wirkung des Abblattens auf Qualität und Quantität der Zuckerrübenernte nicht allgemein bekannt ist, so kann wohl als notwendig erachtet werden, darauf hinzuweisen, daß durch ein frühzeitiges und nicht sachgemäßes Abblatten der Zuckerrüben nicht nur die Qualität, sondern auch die Quantität der zu erwartenden Ernte leidet und dadurch sowohl das Interesse der Zuckerfabrikanten wie auch jenes des Landwirtes selbst geschädigt wird.

Über die Vertilgung der Nematoden durch Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff und deren Wirkung auf die Zuckerrüben geben Wilfahrt, Roemer und Wimmer[2]) für den rübenbauenden Landwirt wertvolle Aufschlüsse. Um die schädliche Wirkung der Nematoden zu vermeiden, kommt hauptsächlich die Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff neben einer geeigneten Düngung in Betracht. Durch umfangreiche Topfversuche wurde erwiesen, daß die durch Nematoden hervorgerufenen Schädigungen an Rübenpflanzen auf Kali- und Stickstoffmangel des Bodens zurückzuführen sind, auch spielt der Wasserverbrauch der bei verschiedener Düngung wachsenden Pflanze eine nicht unbedeutende Rolle. Unter Berücksichtigung ebengenannter Verhältnisse ist der Schwefelkohlenstoff bei richtiger Anwendung als ein sicheres Mittel zur Vertilgung der Nematoden anzusprechen, insofern nach einer derartigen Beseitigung der Nematoden im natürlichen Boden wieder normale Rüben geerntet werden können. Für die große Praxis ist allerdings dieses Mittel noch nicht hinlänglich erprobt, jedoch soll an der Hand systematisch durchgeführter Feldversuche der Beweis erbracht werden, inwieweit die aus obigen Versuchen zu ziehenden Schlüsse für die Landwirtschaft verwendbar sind.

Die Methode des Einmietens von Samen- und Stecklingsrüben,

---

[1]) Vortrag a. d. VI. Intern. Kongr. Rom. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 809. — [2]) Ibid. 1906, S. 1.

bei welcher die Mutterrüben nicht mit gestutzten, sondern mit allen ihren Blättern aufbewahrt werden, unterzieht Kuntze[1]) einer genauen Prüfung. Durch viele Versuche hat Verfasser die Anschauung bestätigt, daß die Zuckerkonservierung beim Einmieten in den Rüben mit Blättern eine wesentlich höhere ist, als bei Rüben mit abgehacktem Blatt. Die Versuche sollen in der Weise ihren Fortgang nehmen, daß die Rüben längere Zeit in angehobenem Zustande in der Erde bleiben, um so das Abwelken des Krautes möglichst zu fördern, um sie erst dann teils stehend wie Stecklinge, teils zwischen Sand aus der Rübenschwemme einzumieten. An der Hand der Untersuchung von vielen Tausenden von Rüben mit und ohne Blatt soll diese Frage endgültig gelöst werden.

Über die Rotfärbung der jungen Rübenpflanzen liefert Briem[2]) wertvolle Aufschlüsse. Die häufig beobachtete Erscheinung einer Rotfärbung an dem oberirdischen Teile junger Rübenpflanzen ist nicht, wie früher allgemein angenommen, als ein Rückschlag der Rübe anzunehmen, hingegen ist diese Färbung auf eine bei Pflanzen vielfach auftretende ökologische Erscheinung zurückzuführen. Diese Rotfärbung ist nur eine „Anpassung der Keimlinge bei ihrer Umbildung durch den Kampf um das Dasein“. Bedingt ist diese Färbung durch den Pflanzenfarbstoff Anthokyan, der bei saurer Reaktion, wie dies bei der Rübenpflanze zutrifft, rot gefärbt erscheint. Die jungen Rübenkeimlinge, die im Frühjahr bei niederen Temperaturen zu wachsen gezwungen sind, erscheinen an dem oberirdischen, dem Lichte ausgesetzten Teile rot gefärbt. Die niederen Morgentemperaturen im April machen ein normales stoffbildendes Wachstum unmöglich und hier muß das Anthokyan als von der Natur bestimmtes ausgleichendes Agens in Tätigkeit treten. Die eigentümliche Rolle dieses Farbstoffes wird nun dahin erklärt, daß er imstande ist, Licht zu absorbieren und in Wärme umzusetzen. Als Folge dieser Energieumwandlung wird durch den Anthokyanfarbstoff eine derartige Wirkung gezeitigt, daß ein ununterbrochener regelmäßiger Kreislauf der Säfte in den jungen Pflanzen bei den das Wachstum in Frage stellenden Temperaturen ermöglicht wird. Ebenso wachstumfördernd verhält sich ein beobachteter gelber Farbstoff. Die zarten jungen Pflanzen werden also durch diese Färbungen widerstandsfähiger, die Saftzirkulation in den chlorophyllhaltigen Organen wird zu Zeiten niedriger Temperaturen aufrecht erhalten, und somit überhaupt eine gedeihliche Entwickelung bedingt. Mit dem allmählichen Auswachsen und unter günstigen Wachstumsbedingungen verschwindet die rote Färbung langsam. Zuweilen weisen bei der Ernte Rüben, namentlich in der Nähe des Kopfes, rote Flecke auf und zwar immer im

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1906, S. 149. — [2]) Ibid. 1906, S. 9.

Zusammenhang mit Wurzelverletzungen. Auch hier wird dem Anthokyan eine Wirkung zugeschrieben, die sich dahin äußert, daß der Farbstoff bei der Wundheilung in Frage kommt, oder doch mindestens ein Übergreifen der verletzten Zellen auf die gesunden Nachbarzellen der Rübenwurzel verhütet.

Bei genauer Untersuchung der braunen Flecke, welche auf den Blattstengeln der von der Herz- und Trockenfäule befallenen Zuckerrüben entstehen, entdeckte Brzezinski[1]) einen bisher unbekannten parasitischen Mikroorganismus, den er Myxomonas betae nennt. Die Entwickelung dieses Organismus umfaßt eine vegetative und eine Ruheform, sowie die zur Vermehrung dienende Sporenform. Anschließend an die ausführliche Beschreibung dieses Mikroorganismus werden einige Beobachtungen über die pathologische Anatomie der Gewebe der Rüben bei Anwesenheit dieses Parasiten mitgeteilt.

Die befallenen Organe der Rübe scheinen durch die Wirkung des Myxomonas nicht besonders zu leiden, solange der Parasit noch nicht in seine letzte Entwickelungsform gelangt ist. Beim starken Vorhandensein der Sporenform verfärben sich jedoch die Zellenwände und es treten gelbliche Punkte im Rübenfleische auf. Die Zellen werden immer dunkler und beginnen zusammenzuschrumpfen, wodurch kleine Risse entstehen. Auch als Urheber der gefährlichsten Rübenkrankheiten, des Wurzelbrandes und der Herz- und Trockenfäule, soll dieser Parasit in Frage kommen. In Anbetracht der Lebensweise des Myxomonas wird auch vermutet, daß die Infektion des Bodens durch denselben eine der Ursachen jenes Zustandes sein dürfte, welchen man mit Bodenmüdigkeit bezeichnet. Die Infektion ist eine unbedingte Folge vorangegangener Rübenkultur auf demselben Felde. Schließlich wird noch die Vermutung ausgedrückt, ob nicht zwischem dem stärkeren oder schwächeren Auftreten des Myxomonas und dem höheren oder niedrigen Zuckergehalte der Rübe Beziehungen bestehen. Im allgemeinen gilt die Ansicht, daß infolge der Herzfäule eine Abnahme des Zuckergehaltes stattfindet, selbst in Teilen der Rübe, welche eine sichtbare Fäule nicht aufweisen. Die Lebensweise des Parasiten führt nun zu dem Schluß, daß derselbe die Ursache der Zuckerverminderung und auch der Verringerung des Ernteertrages sein kann.

Durch das Auftreten des Rüsselkäfers (Cleonus punctiventris) wurden im verflossenen Jahre viele Rübenfelder in Ungarn erheblich geschädigt. Nach Scheidemanns[2]) Bericht mußten viele Rübenfelder von neuem angebaut werden. Die Larven dieses Käfers leben von der Rübe und bohren dieselbe an.

---

[1]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, März 1906. — [2]) Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 621.

Wenngleich die Rübe in der Regel deshalb nicht abstirbt, so kränkelt sie doch und liefert nicht so hohe Ernteerträge, wie in gesundem Zustande. Zur Vertilgung dieses Schädlings werden zahlreiche Mittel empfohlen. Neben dem Absammeln der Käfer kommen die verschiedensten Chemikalien, wie Kalkmilch, Sublimat, Arsenik, Chlorbaryum, Tabaksud und anderes in Frage. Immerhin läßt sich das Überhandnehmen dieses Rübenschädlings mit obigen Mitteln erfolgreich bekämpfen und es erscheint geboten, ihm auch dort, wo er bisher noch keine Verwüstungen angerichtet hat, große Aufmerksamkeit zuzuwenden und bei seinem ersten Auftreten in größerem Maßstabe gleich energisch gegen ihn vorzugehen.

Fütterungsversuche mit Blutmelasse an landwirtschaftlichen Nutztieren hat Morlini[1]) ausgeführt. Durch Fütterungsversuche im größeren Maßstabe sollte erst die Wirkung der Blutmelassefütterung bei Anwendung verschiedenen Futters und unter verschiedenen Umständen festgelegt werden und ferner sollte auch eine den wirtschaftlichen, sowie hygienischen Anforderungen entsprechende Anwendungsweise ausgearbeitet werden. Durch Fütterungsversuche bei Kälbern, Kühen, Pferden und Schweinen wurde die Maximalgabe von Blutmelassefutter festgestellt. Vom physiologischen Standpunkt hat die Verfütterung von Blutmelasse keine Übelstände oder Funktionsstörungen des Organismus hervorgerufen, in einzelnen Fällen hat eine Verbesserung des allgemeinen Befindens konstatiert werden können. Ferner ist an Milchkühen bei richtiger Gabe keine Verschlechterung der Qualität und des Aussehens der Milch beobachtet worden. Die Blutmelasse ist also als ein ökonomisches Kraftfuttermittel anzusehen, dessen Anwendung allerdings für jeden speziellen Fall angepaßt werden muß. Nach den bisherigen Erfahrungen kann wohl gesagt werden, daß die verschiedenen Ölkuchen, Mais usw. sich infolge ihres hohen Fettgehaltes zur Mästung verhältnismäßig besser eignen, daß dagegen aber die Blutmelasse eine Erhöhung der Milchproduktion hervorruft, wie überhaupt den Tieren sehr zuträglich ist.

Die Verfütterung von Zucker mittels gedörrter Zuckerrüben empfiehlt Girard[2]). Als Rettung der Zuckerrübenkultur in Krisenzeit wird die Schaffung eines neuen Absatzgebietes angesehen und es soll durch Verwendung von gedörrten Zuckerrüben zu Futterzwecken einer solchen Krisis abgeholfen werden. Durch die Rübentrocknung bleiben alle Nährstoffe der Rübe erhalten, sie werden konzentriert ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden. Durch die Beseitigung des Wassers erhält man ferner ein Futtermittel, welches konservierungs- und transportfähig ist und das gleichzeitig

[1]) Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtsch. 1906, S. 378. — [2]) Sucrerie indigène et colonial 1906, p. 474.

die Verfütterung von Zucker darstellt. Bei Berücksichtigung aller maßgebenden Faktoren hat sich erwiesen, daß die Zuckerrübe wohl ein etwas besseres, aber auch teureres Futter als die in Brennereien verwendete Rübe liefert und es empfiehlt sich daher, sehr gute Zuckerrüben und andererseits schlechte Brennereirüben von dem Verfahren auszuschließen und nur die mittleren Qualitäten zur Trocknung zu verwenden. Was den Zucker in den Trockenrüben anbelangt, so glaubt Girard, daß selbst eine beginnende Karamelisierung die Verdaulichkeit nicht verringert. Jedenfalls ist es sehr wesentlich, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Trockenfutters ein möglichst gleichmäßiger ist und 10 bis 12 Proz. nicht übersteige. Die Darrrübe ist das reichste der gegenwärtig gebräuchlichen zuckerhaltigen Futtermittel und ist in dieser Hinsicht den meisten Melassefuttermitteln überlegen. Aus der Zusammensetzung des Futters geht hervor, daß dasselbe den Getreidekörnern am nächsten kommt, wobei der Gehalt an Stickstoffsubstanz und Fett wohl geringer ist, und die Stärke durch Zucker ersetzt ist. Es ist auch der Futterwert und infolgedessen der Handelswert der Trockenrüben von demjenigen der Getreidefrüchte, welche zur Verfütterung an Haustiere gelangen, verschieden. Es läßt sich kaum bestreiten, daß die Trockenrübe geeignet erscheint, die verschiedenen Melassefutter, deren Konsum und Preis von den verfügbaren Vorräten an Melasse abhängig ist, zu ersetzen. Allerdings ist die Verfütterung getrockneter Rüben vollkommen von dem Gestehungspreise abhängig.

Die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der bei dem Steffenschen Verfahren erhaltenen Zuckerschnitzel und ihren Wert als Futtermittel behandelt Honcamp[1]) in einer ausführlichen Arbeit. Im allgemeinen werden die Zuckerschnitzel bei gleichzeitiger Verabreichung eines stickstoffreichen Futtermittels mit Erfolg in den meisten Zweigen der landwirtschaftlichen Tierproduktion zu verwenden sein. Infolge ihres hohen Zuckergehalts sind sie als ein bekömmliches Futtermittel zu betrachten. Wenn man auch das Kilogramm Zucker in der Melasse billiger als in den Zuckerschnitzeln kauft, so müssen doch letztere als ein wertvolles Futtermittel gelten, denn der relativ hohe Gehalt der Melasse an Salzen bedingt es vielfach, daß bei sehr ausgedehnter Melasseverfütterung Gesundheitsstörungen hervorgerufen werden können. Ein weiterer Vorteil, den die Zuckerschnitzel vor den Melassemischfuttern voraus haben, besteht in dem Schutz gegen fremde, wertlose oder gar schädliche Beimengungen. Bezüglich der Melasseschnitzel freilich ist zu bedenken, daß dieselben sich bisher bei der Fütterung ausgezeichnet bewährt haben, und daß die in denselben enthaltenen

[1]) Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 1907, S. 381.

Nährstoffe kaum geringer ausgenutzt werden dürften als bei den Zuckerschnitzeln, außerdem aber nicht nur den letzteren gegenüber im Preise wesentlich niedriger stehen, sondern auch nach dem heutigen Marktpreis sich noch um 0,5 M. pro Doppelzentner billiger als gewöhnliche Trockenschnitzel stellen. Sicherlich sind die Zuckerschnitzel ein gutes und brauchbares Kraftfuttermittel, aber ein solches, das weder mit unseren proteïn- und fettreichen Futtermitteln, wie Baumwollsaatmehl, Leinmehl u. a., noch mit den stärkereichen, wie Kartoffel, Kartoffelpülpe usw. wird in schärfere Konkurrenz treten können.

Trockenschnitzel, welche aus gefrorenen Rüben gewonnen sind, zeigen nach Strohmers[1]) Untersuchungen, wenn sie direkt oder kurze Zeit nach Auftauen der Rüben zur Verarbeitung gelangten, in ihrer chemischen Zusammensetzung und hinsichtlich ihres Futterwertes von Trockenschnitzeln aus normalen Rüben keine wesentliche Abweichungen, obgleich sie etwas dunkler gefärbt erschienen.

Betrieb. Bei dem Zerkleinern von Zuckerrüben in den Schnitzelmaschinen ist es von Wichtigkeit, daß Schnitzel von möglichst gleichmäßigem Querschnitt gewonnen werden, da nur bei solchen ein rationelles Auslaugen möglich ist. Durchweg gleichmäßige Schnitzel werden aber nur dann erhalten, wenn sich sämtliche Messer der in der Schnitzelscheibe befindlichen Messerkästen mit ihren Kanten und Linien genau decken. Eine derart genaue Festlegung der Messer in den Messerkästen war aber bei den bisher angewandten Befestigungsmitteln nur schwierig zu erreichen. Eine patentierte Erfindung von Putsch[2]) betrifft einen Messerkasten, bei dem die Messer mittels besonderer Einrichtung derart festgelegt werden, daß bei dem Wiedereinsetzen ausgewechselter Messer stets die genau sich deckende Lage sämtlicher Messer gewahrt bleibt und eine radiale oder sonstige Verschiebung der Messer völlig ausgeschlossen ist.

Ein patentiertes Verfahren zur Anwärmung der Diffusionsbatterie gibt Köhler[3]) bekannt. Das Wesen der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß der zum Einmaischen verwendete Saft mehr als zwei der zur Diffusionsbatterie gehörigen Kalorisatoren hintereinander durchfließt, ehe er in bekannter Weise von unten nach oben auf die frischen Schnitzel gelangt. Nach erfolgter Einmaischung wird der Saft, wie bekannt, in der Einmaischrichtung nach dem Meßgefäß weitergedrückt. Es wird somit gleich im ersten Diffuseur eine möglichst hohe Temperatur erzielt.

Einen Beitrag zur Frage der unbestimmbaren Verluste beim Diffusionsprozeß lieferten Salich und Strohmer[4]). Durch zahl-

[1]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 50. — [2]) D. R.-P. 170 120. — [3]) D. R.-P. 171 197. — [4]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtsch. 1906, S. 165.

reiche Versuche über die Zuckerzersetzungen im Zuckerrübenbrei werden die Anschauungen von Herzfeld, Claassen, Pellet usw. bestätigt, die darauf hinzielen, daß die mit den Rüben in die Diffusionsbatterie gelangenden Enzyme und Mikroorganismen bei dem üblichen Diffusionsbetriebe keine Zuckerverluste verursachen können.

Die Beschaffenheit der Säfte der Rohzuckerfabriken vom bakteriologischen Standpunkte hat Schöne[1]) näher studiert, wobei das Hauptaugenmerk auf die Diffusionsarbeit gerichtet war. Das Einführen der Mikroorganismen in den Betrieb durch die Rüben, trotz der besten Waschung derselben, läßt sich wohl nicht leugnen, da durch das Zellengewebe der Rübe ein solches Eindringen wohl ausgeschlossen erscheint und unverletztes gesundes Zellengewebe keine Lebewesen enthält. Auch das zur Diffusion verwendete Wasser ist, wenn es nicht gerade Quellwasser ist, ebenfalls als eine Quelle der Mikroorganismen anzusehen. Durch die bakteriologischen Versuche ist festgestellt, wieviel Lebewesen mit den Schnitzeln und mit dem Druckwasser in die Diffusion kommen und wie sich diese in den verschiedenen Stadien derselben verhalten. Ferner ist die Art dieser Lebewesen, sowie die physiologischen Eigenschaften derselben bestimmt worden. Die Temperatur vermag einen großen Einfluß auf die Anzahl der Lebewesen auszuüben. Jedoch hängt die Gefahr derselben für den Betrieb nicht von der Anzahl, sondern von der Schädlichkeit der verschiedenen Bakterien und Pilze ab. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß gerade die harmlosen Lebewesen recht bald zugrunde gehen, während die gefährlichen nur durch hohe Temperaturen zum Absterben gebracht werden können. Ferner hat sich die Beobachtung bestätigt, daß sich in den Diffuseuren auch hochthermophile Organismen vorfinden können, sowie die Möglichkeit gegeben ist, daß auch bei so hoher Temperatur Wachstum stattfindet, was natürlich dann mit Zuckerverlusten verbunden sein kann. Aus den Versuchen geht hervor, daß die in den Säften vorgefundenen Organismen eine gewisse Unempfindlichkeit gegen Wärme zeigen, was jedoch nicht allein in der Natur der Lebewesen, sondern vielleicht auch in den diese umgebenden Medien seinen Grund hat. Schöne spricht sich ferner dafür aus, auch von chemischer Seite die Mikroorganismen der Säfte zu studieren, um festzustellen, ob durch das Bakterienleben nachweisbare Verluste an Zucker stattfinden, denn es muß auch eine ev. Enzymbildung im Auge behalten werden, da es nicht ausgeschlossen ist, daß nach etwaiger Tötung der Organismen deren Enzyme noch weiter wirksam bleiben.

Belege für das Übergehen des schädlichen Stickstoffs aus der

[1]) Centralbl f. d. Zuck.-Ind. 1906, S. 1197.

Rübe in die Säfte, für dessen Stabilität während der Saftreinigung und seine Zunahme bei längerer Lagerung der Rübe geben Andrlik und Urban[1]). Es ist bekannt, daß der schädliche Stickstoff aus der Rübe fast vollkommen in den Diffusionssaft übergeht. Daß dieser Stickstoff auch während der Reinigung durch die Saturation nicht beseitigt werden kann, wurde durch zahlreiche Versuche bewiesen, aus denen ersichtlich ist, daß die Menge des schädlichen Stickstoffs während der Saftreinigung unverändert bleibt. Schon früher ist nachgewiesen worden[2]), daß von dem Stickstoff der Rübe bei der Diffusion nur etwa 90 Proz. in den Saft übergehen; natürlich liefern aber an schädlichem Stickstoff reichere Rüben Diffusionssäfte von schlechterer Beschaffenheit. Es ist ferner beobachtet worden, daß bei länger dauernder Aufbewahrung der Rübe Veränderungen in der Wurzel vor sich gehen, welche auch die stickstoffhaltigen Substanzen betreffen. Aus den Versuchsresultaten geht hervor, daß die Menge des schädlichen Stickstoffs durch längere Lagerung der Rübe steigt und die Qualität der Rübe infolgedessen sich verschlechtert. Bei ungünstigeren Bedingungen und bei höherer Temperatur wird diese Verschlechterung eine noch größere sein.

Daude[3]) beschreibt in einem reich illustrierten Artikel die Vorrichtungen zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben. An der Hand der Patentliteratur wird ein historischer Überblick über alle Saftgewinnungsverfahren gegeben.

Claassen[4]) berichtet über die neuesten Bestrebungen und Fortschritte zur Verbesserung der Saftgewinnung aus Rüben. Die eine Art der Verbesserung zielt dahin, den zerkleinerten Rüben vor oder sofort bei Beginn der Saftgewinnung eine derartige Beschaffenheit zu geben, daß der Saft aus ihnen leichter durch Diffusion oder Auspressen gewonnen werden kann und auch gleichzeitig eine Erhöhung der Reinheit erreicht wird. Die andere Saftgewinnungsart sucht die Verbesserung am Schlusse der Saftgewinnung anzustreben, indem die mehr oder weniger zuckerhaltigen Abwässer nicht ausgeschieden, sondern wiedergewonnen werden, wodurch neben reineren Säften ein wertvolleres Futter gewonnen wird. Die bekanntesten Verfahren erster Art sind die von Garez und Naudet. Dasselbe Ziel strebt für sein Preßverfahren Steffen durch die plötzliche Erhitzung der Schnitzel in großen Mengen Saft an. Nach Claassen wird immerhin das Verfahren der Zukunft das Diffusionsverfahren bleiben, und zwar in seiner einfachsten Art der Ausführung, aber verbessert durch

---

[1]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. i. Böhmen 1906, S. 282. — [2]) Dieses Jahrb. XIII, S. 372. — [3]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 319. — [4]) Vortrag a. d. VI. Intern. Chemikerkongr. z. Rom. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 805.

die Wiedergewinnung der in den Abwässern enthaltenen Zucker- und Nichtzuckerstoffe.

Diese Frage der Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion und die Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Zuckers und der sonstigen Trockensubstanz erörtert Claassen[1]) näher und empfiehlt als zweckmäßig, sämtliche Abwässer in die Diffusion zurückzunehmen, da hierbei innerhalb der praktischen Grenzen das Verhältnis zwischen den im Diffusionssaft und den in den Preßlingen zu gewinnenden Zuckermengen beliebig verändert werden kann. Bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen erhält man mit der Rückführung der Abwässer in die Diffusion ganz gleichmäßige Ergebnisse, die Reinheit des Diffusionssaftes ist etwas höher als bei gewöhnlicher Arbeitsweise, außerdem können Menge und Zuckergehalt der Trockenschnitzel jederzeit durch verringerten Saftabzug und Verkürzung der Batterie erhöht werden. Schädliche Veränderungen in den Säften und Abwässern können nicht eintreten, wenn geeignete Einrichtungen für die Abwasserrückführung vorhanden sind und die vorgeschriebenen Temperaturen eingehalten werden. Auch werden Störungen im Diffusionsbetriebe infolge schlechten Rübenmaterials oder Unachtsamkeit der Arbeiter durch die Rückführung der Abwässer leicht behoben und wird das pekuniäre Ergebnis dadurch viel weniger geschädigt als bei der üblichen Arbeitsweise. Durch Rückführung der Abwässer wird das Diffusionsverfahren also wesentlich vervollkommnet, zumal die bisher unangenehmen Abwässer gänzlich beseitigt werden.

Vergleichende Versuche über die Leistungsfähigkeit zweier neuer Schnitzelpressen verschiedener Herkunft stellte Herzfeld[2]) in der vergangenen Rübenkampagne in einer pommerschen Zuckerfabrik an. Durch die Versuche wurde insbesondere festgestellt, welche der beiden Pressen bei gleicher Leistung die trockensubstanzreichsten Schnitzel lieferte. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Menge des in einer bestimmten Zeit erhaltenen Preßgutes genau bestimmt wurde. Außerdem wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben des festen Preßgutes und der abgepreßten Flüssigkeit entnommen, welche sterilisiert und später einer genauen Untersuchung unterzogen wurden. Auf Grund der erhaltenen Zahlen wurde die Wirksamkeit der beiden Schnitzelpressen festgestellt.

Gutherz[3]) veröffentlicht sehr ausführliche Untersuchungen über die Kondenswassermengen bei der Dampfschnitzeltrocknung nach dem System Sperber. Für die Trocknung von Preßlingen von 15 Proz. Trockensubstanz würde man danach mit 520 kg Dampf

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 260. — [2]) Ibid., S. 625. — [3]) Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landwirtsch. 1906, S. 322.

auskommen. Der Dampf für die Antriebskraft ist in die Rechnung mit einbezogen. 65 Proz. des gebrauchten Dampfes war direkter, 35 Proz. Retourdampf.

Ein Verfahren zur Reinigung der Zuckerlösungen von Nichtzuckerstoffen von Schetke-Raffay[1]) besteht darin, daß den Zuckerlösungen ein schwefelsaures Metallsalz (Eisenvitriol) und sodann ein Metall (Zink) in feinster Verteilung und von derartiger Beschaffenheit zugesetzt wird, daß es aus dem Sulfat das Metall als Hydrat unter Entwickelung von Wasserstoff abzuscheiden und die Schwefelsäure zu binden vermag. Die Zuckerlösungen werden besonders während des Verkochprozesses im Vakuum durch den Wasserstoff im Zustande des Entstehens in bekannter Weise entfärbt und die Nichtzuckerstoffe durch das Metallhydrat als unlösliche Verbindungen abgeschieden. Wird der Zuckerlösung nachträglich noch ein geeignetes Erdalkalihydrat (Baryt oder Strontian) in entsprechender Menge zugesetzt, so bildet sich Zinkhydrat, welches die etwa noch vorhandenen Nichtzuckerstoffe mit zur Abscheidung bringt. Es wird auf diese Weise eine doppelt reinigende und zugleich bleichende Wirkung in der Zuckerlösung erzielt. An Stelle von Eisenvitriol und Zink kann auch Aluminiumsulfat und Eisenpulver zur Verwendung gelangen.

Die Verwendbarkeit der Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation behandelt Herzfeld[2]) ausführlich. Die Erzeugung von schwefliger Säure im Safte selbst nach Ranson hat sich nicht bewährt. Neuerdings erst ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen gelungen, verhältnismäßig billige Hydrosulfitpräparate herzustellen. Diese Präparate sind hydroschwefligsaures Natrium und Zinknatrium; Eradit, eine weiße, salbenartige Paste, die wahrscheinlich aus einem Kondensationsprodukt des Natriumhydrosulfits mit Formaldehyd und Ammoniak besteht; Natriumhydrosulfit; und endlich eine Formalinverbindung der schwefligen Säure. Das stärkste Entfärbungsvermögen zeigte das Natriumhydrosulfit. 1 g dieses Präparates bewirkte in 100 ccm einer 10proz. Melasselösung schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sofortige Entfärbung. Die Lösung selbst wurde dabei lackmussauer. Bei Erwärmung der Lösung wirkten schon 0,1 g Hydrosulfit in gleicher Weise. Die entfärbten Lösungen sind beim Kochen und Aufbewahren haltbar. Die Formalinverbindung der schwefligen Säure und das Eradit hatten gleiches Entfärbungsvermögen, sie bleichen schwächer als Natriumhydrosulfit und alkalische Lösungen nur in der Hitze. Auch hydroschwefligsaurer Kalk (Rhedo) hat sich in gleicher Weise bewährt. Versuche im Großbetriebe ergaben mit

[1]) D. R.-P. 166305. — [2]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 629.

Natriumhydrosulfit und Calciumhydrosulfit bei Anwendung von 0,02 bzw. 0,013 Proz., daß die entfärbende Wirkung meist mit einer Steigerung des Reduktionsvermögens und der Acidität verbunden war. Auf echte Karamelfarbstoffe wirkt Hydrosulfit nur wenig entfärbend, dagegen bleicht es die intermediären Farbstoffe, aus denen bei längerem Erhitzen Karamel entsteht. Hiernach ist es als wahrscheinlich anzusehen, daß diese intermediären Farbstoffe, mit Hydrosulfit behandelt, im Betriebe nicht mehr in echte Karamelfarbstoffe übergehen können. Somit erscheint es auch nicht ausgeschlossen, daß dieses Präparat unter Umständen als Ersatz für die teure Knochenkohle dienen kann. Auch sind bei Anwendung des Hydrosulfits für die weitere Verarbeitung der Säfte keine nachteiligen Folgen zu befürchten. Vorteilhaft ist es, vor der Anwendung des Hydrosulfits die Alkalität der Säfte etwas höher zu halten, um einer Zunahme des Reduktionsvermögens in den letzten Produkten vorzubeugen.

Ferner hat Gahrtz[1]) Versuche über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Bleichmittel für dunkle Zuckerlösungen angestellt. Zur Verwendung kam eine Wasserstoffsuperoxydlösung, die unter dem Namen Durabile fabriziert wird. Dieses Präparat erwies sich als eine wasserhelle Flüssigkeit und enthielt 2,87 Proz. Wasserstoffsuperoxyd; Schwefelsäure und Salze waren nicht vorhanden. An verschiedenen Kochklären einer Zuckerfabrik, sowie an einer Karamellösung wurde die Wirkung des Bleichmittels erprobt. Die Lösungen wurden mit verschiedenen Mengen Durabile versetzt und die Entfärbung bei gewöhnlicher und höherer Temperatur festgestellt. Während bei den Kochklären ein Entfärbungseffekt beobachtet wurde, nahm die Farbe der Karamellösung nur minimal ab. Auf Grund dieser Ergebnisse ist die Anwendung von Wasserstoffsuperoxydpräparaten zur Entfärbung dunkler Zuckerlösungen nicht ratsam, da die echten Karamelfarbstoffe, auf deren Entfernung es im Betriebe hauptsächlich ankommt, davon nicht genügend gebleicht werden.

Auf zahlreiche Versuche gestützt, haben Licinski und Nowakowski[2]) die Überzeugung gewonnen, daß zur Schaumbeseitigung bei der Saturation das animalische Fett bedeutend besser geeignet ist als das mineralische. Das Mineralfett kann nur unter Zusatz von animalischem Fett bei stark schäumenden Säften verwendet werden.

Der Umlaufverdampfer für Zuckerfabriken von Thonke[3]) bezweckt eine vollständige Trennung des aufsteigenden von dem rücklaufenden Saftstrome und eine völlige Scheidung der Dampf-

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 521. — [2]) Gazeta Cukrownicza 1906, S. 161. — [3]) D. R.-P. 174167.

blasen von der Flüssigkeit. Außerdem wird die Neuentwickelung von Dampfblasen im absteigenden Flüssigkeitsstrome, welche die Saftzirkulation sehr erschwert, verhindert. Durch eine besondere Anordnung der Heizkammern werden die bereits einmal durch Verdampfung eingedickten Flüssigkeitsteilchen nicht wie bei der bisher üblichen Art der Verdampfung immer wieder mit den noch verdünnten Teilchen gemischt, um an derselben Heizfläche nochmals erhitzt zu werden, sondern es ist die Berührung der Saftpartikelchen an der Heizfläche die denkbar kürzeste.

v. Niessen [1]) empfiehlt ein Verfahren zum Schutz der Kupfer- oder Messingrohre in den Heizkörpern der in der Zuckerindustrie verwendeten stehenden Verdampfapparate gegen Zersetzung durch Brüdendämpfe oder durch Ammoniak. Zu diesem Behufe werden die Heizrohre unmittelbar unterhalb des oberen Bodens des Heizkörpers mit einem widerstandsfähigen Schutzmittel umgeben. Als solches kommen in Betracht: Anstrich mit Lack, Vernickelung, Überschieben von Gummi- oder Holzringen und Auflöten von Eisenringen. Außerdem werden Ansätze entsprechender Form auf der Unterseite der oberen Grundplatte des Heizkörpers, in welchen die Rohrenden eingewalzt werden, empfohlen.

Aus den bisher vorliegenden, experimentell gefundenen Siedepunktszahlen von Zuckerlösungen gelangt Fouquet [2]) zu der Anschauung, daß die Verzögerung des Siedens, d. i. die Erhöhung des Siedepunktes, proportional ist der Zahl der auf 100 Mol. Wasser berechneten, in der betreffenden Lösung vorhandenen Zuckermoleküle. Auf Grund dieser Anschauung stellt er für die Siedepunkte reiner sowie unreiner Zuckerlösungen neue Formeln auf, deren gefundene Werte gut mit den von Claassen berechneten übereinstimmen.

Versuche im Fabrikbetriebe über die Anhäufung der Kalksalze und reduzierender Substanzen in den Produkten der Zuckerfabrikation hat Wassilieff [3]) angestellt. Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Nichtzuckerstoffe während der ganzen Fabrikation wurden eingehend studiert, insbesondere die Bewegung der Kalksalze und der reduzierenden Substanzen im Laufe der Fabrikation verfolgt. Die Kalksalze spielen als Melassebildner eine bedeutende Rolle und hängt die Menge derselben von derjenigen der reduzierenden Substanzen ab, da die letzteren bei der Behandlung mit Kalk zerstört werden und mit demselben Verbindungen organischer Natur eingehen. Die in den Phasen der Fabrikation erhaltenen Produkte wurden unter den angedeuteten Gesichtspunkten untersucht. Bestätigt wurde die Tatsache, daß der Kalkgehalt der Endmelasse sich am Schlusse der Kampagne stark vermehrt. Bezüglich

---

[1]) D. R.-P. 172763. — [2]) Bull. de l'Assoc. des chim. 1905/06, p. 1471. — [3]) Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 1906, S. 711.

des Kalkgehaltes der Sirupe und Abläufe wird als besonders charakteristisch die Beständigkeit des Kalkes gegen die Einwirkung der schwefligen Säure hervorgehoben und dies durch analytische Belege bewiesen. In betreff der reduzierenden Substanzen wurde festgestellt, daß die im Diffusionssaft vorhandenen durch die Scheidung vollständig zerstört werden. Die Menge der reduzierenden Substanzen wächst in der Endmelasse mit erstaunlicher Regelmäßigkeit und Schnelligkeit im Laufe der Fabrikation. Somit wird während der Fabrikation zweimal das Vorhandensein reduzierender Substanzen in den Produkten — bis zur Saturation und nach derselben festgestellt. Nach der Saturation werden reduzierende Substanzen als Überhitzungsprodukte des Zuckers in den Verdampf- und Vakuumapparaten und auch als Produkte der Inversion während der Behandlung der Säfte mit schwefliger Säure erhalten. Die systematische Zunahme reduzierender Substanzen vom Anfang bis zum Schluß der Fabrikation muß dem Einflusse der Einmietungsdauer der Rüben und vielleicht auch dem Auftreten reduzierender Nichtzuckerstoffe während ihrer Verarbeitung zugeschrieben werden.

Die Rolle des Kalkes und überhaupt der Alkalien in der Zuckerraffination behandelt Slobinski[1]) ausführlich. Die Anwendung von Kalk bei der Raffination des Zuckers bezweckt die Neutralisation der in den Sirupen vorhandenen freien Säuren sowie derjenigen Säuren, die sich bei der Weiterverarbeitung der Sirupe bilden, ferner aber auch die Verminderung der Reduktionsfähigkeit der Zuckerprodukte. Die Verwendung von Kalk in der Raffinerie hat jedoch auch Gegner, welche den Standpunkt vertreten, daß der zur Neutralisation dienende Kalk ebenfalls schädlich sei, zumal sich derselbe gleich seinen Verbindungen als ausgesprochener Melassebildner erwiesen hat. Zur Erklärung der Rolle, welche der Kalk und insbesondere die Alkalien bei der Raffination spielen, sind zahlreiche umfassende Versuche durchgeführt worden. Aus den Untersuchungsergebnissen sind folgende Schlüsse zu ziehen: An Stelle der Behandlung der Säfte mit Kalk ist die Verwendung der Alkalien vorzuziehen. Die Alkalien sind in den Raffinerieprodukten nur dann von Nutzen, wenn sie als Neutralisationsmittel der freien Säuren angewendet werden, aber keinesfalls als Mittel zur Verminderung der reduzierenden Stoffe. Überhaupt dürfen Alkalien nicht in mehr als nötigen Mengen angewandt werden, da sie Sirupbildner sind, und nur bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt werden. Von allen Alkalien, die bei der Klärung der Produkte zur Neutralisation in Betracht kommen, erwies sich Soda als am wenigsten nachteilig, da ihr sirupbildender Koeffizient bedeutend niedriger liegt, als der anderer Alkalien.

---

[1]) Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1020.

Die Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt der Rüben und der Reinheit des Diffusionssaftes sowie der daraus erhaltenen Füllmassen beleuchtet Sachs[1]) in einer Abhandlung. An der Hand der Jahresdurchschnittszahlen aller belgischen und holländischen Zuckerfabriken, die der vergleichenden Betriebskontrolle unterstehen, wird über obige Beziehungen Auskunft erteilt. Eine merkliche Verbesserung der Resultate hinsichtlich der Reinheit ist während der letzten Kampagnen durch Verbesserung der Fabrikationsmethoden festzustellen. Durch Vergleichen der Jahresresultate und durch Interpolation berechnet ist das mittlere Verhältnis zwischen dem Zuckergehalt der eingeführten Rüben und dem Quotient der Reinheit des Diffusionssaftes. Die Heranziehung der Resultate der belgischen und holländischen Fabriken, welche die vergleichende Betriebskontrolle ausüben, zur näheren Erörterung einzelner Beziehungen gibt überhaupt wertvolle Aufschlüsse.

Die Resultate, welche Schöne[2]) aus seinen bakteriologischen Untersuchungen und Betrachtungen über das Lagern von Rohzucker zieht, und die allerdings vorläufig nur hypothetischen Wert besitzen, gehen dahin, daß das Umschlagen des Rohzuckers beim Lagern, Säuerung und Invertzuckerbildung im allgemeinen durch die Lebenstätigkeit von Pilzen bedingt ist. Vorhergehende Bakterientätigkeit ebnet der Pilzinfektion den Boden, indem sie ihr zur Entwickelung günstige Verhältnisse schafft. Die Natur der Nichtzuckerstoffe des Rohzuckers ist unter Umständen geeignet, das Umschlagen zu beschleunigen, indem sie auf die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen anregend wirkt, speziell dürfte stickstoffhaltigen Substanzen eine derartige Wirkung zukommen. Die Zurückführung in Gärung befindlicher oder in Gärung gewesener Abwässer läßt die Möglichkeit zu, daß der Rohzucker in bezug auf seine Lagerfähigkeit ungünstig beeinflußt wird. Rohzucker, welcher mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt eingelagert wurde, unterliegt in erhöhtem Maße der Gefahr der Zersetzung. Es erscheint angebracht, eine oberste Grenze des zulässigen Feuchtigkeitsgehaltes (2,5 Proz.) festzusetzen. Es empfiehlt sich, die Zuckerlager und die gelagerten Rohzucker von Zeit zu Zeit, besonders im Sommer, einer sachgemäßen Prüfung unterziehen zu lassen. Der Zucker ist auf Reaktion und Invertzuckergehalt zu untersuchen, vor allem jedoch mikroskopisch auf Pilze. Von Säuerung befallene Säcke sind zu isolieren und ihr Inhalt ist auf keinen Fall mit gesundem Zucker zu mischen.

Die bekannte Verwendungsart der Melasse als glanzerzeugende Substanz bei Herstellung von Stiefelwichse und Schuhcrême wird

---

[1]) Vortrag a. d. VI. Intern. Kongr. z. Rom. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 827. — [2]) Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1337.

in einem Artikel beschrieben [1]. Da die Stiefelwichseindustrie ein größerer Melassekonsument ist, als man allgemein anzunehmen pflegt, so ist ein Aufschwung derselben vom Standpunkte der Zuckerindustrie nur zu begrüßen. Auch von der klebenden Eigenschaft der Melasse macht man neuerdings bei Herstellung einiger Adhäsionsfette für Treibriemen Gebrauch, wenn dieselben harzfrei sein sollen, da das sonst übliche Kolophonium auf die Dauer den Riemen schadet. Die Melasse erfüllt hier den gleichen Zweck, indem sie das Gleiten der Riemen verhindert und bietet insofern auch den Vorteil, daß sich mit melassehaltigem Adhäsionsfett behandelte Riemen gründlich reinigen lassen.

Ein patentiertes Verfahren zur Herstellung von grünen bis blauen Farbkörpern aus Rübensäften, Melasse, Schlempe u. dgl. unter Anwendung von Ammoniummolybdat gibt Wichhardt [2] bekannt. Durch verschieden starkes Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man aus der mit Ammoniummolybdat im Verhältnis von 1 zu 10 versetzten Melasselösung hellgrün bis tiefblau nuancierte Farbstoffe, welche mit Alkohol ausgefällt und ausgewaschen werden. Zum Färben von Stoffen aus Leinwand, Baumwolle, Wolle und Seide sowie auch zur Herstellung von Anstrichfarben sollen diese Farbstoffe geeignete Verwendung finden, zumal sie große Deckkraft besitzen und gegen äußere Einflüsse sich als sehr widerstandsfähig erwiesen haben.

Diese Farbstoffe unterzog Schubert [3] einer genaueren Untersuchung und stellte fest, daß der invertierte Rohrzucker der Melasse die Blaufärbung bedingt, und daß diese Färbung von den anderen Stoffen der Melasse unabhängig ist. Der Farbstoff als solcher ist nicht, wie der Patentinhaber ursprünglich angab, organischer Natur, sondern ist als rein anorganische Substanz anzusprechen und erwies sich bei näherer Prüfung als reines Molybdänoxyd. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der Wichhardtsche Farbstoff oder doch wenigstens das färbende Prinzip desselben mit dem längst bekannten blauen wasserlöslichen Molybdänoxyd des Berzelius identisch ist. Dieser Farbstoff ist schon seit 1818 bekannt und dient hauptsächlich zum Blaufärben von Seide.

Einen historischen Rückblick über die Entwickelung der Melasseverarbeitung, speziell der Melasseentzuckerung, gibt Ost [4] in einer Abhandlung über die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren. Die bei der Strontianentzuckerung resultierende Melasseschlempe stellt einen schwarzbraunen Sirup vor mit etwa 30 Proz. Mineralsalzen mit vorherrschendem Kali und etwa

---

[1] Centralbl. f. d. Zuck.-Ind. 1906, S. 381. — [2] Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 85. — [3] Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 274. — [4] Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, Heft 14.

70 Proz. Schlempestoffen organischer Natur, von denen etwa 4 Proz. auf den Stickstoff entfallen. Seit Jahrzehnten ist es nun das Ziel der Melasseindustrie gewesen, diesen Stickstoff gleichzeitig mit der Gewinnung der Schlempepottasche in eine nutzbare Verbindung umzusetzen. Erst zu Beginn dieses Jahrhunderts ist es gelungen, das Problem der Verwertung des Schlempestickstoffs zu lösen, und zwar ist es die Zuckerraffinerie Dessau gewesen, welche diese Erfindung praktisch ausbeutet. Das Hauptgewicht wurde nicht mehr auf die Gewinnung von Ammoniak gelegt, sondern auf das viel wertvollere Cyan, das nunmehr unmittelbar durch Überhitzen der rohen Schlempegase gewonnen wird. Wesentlich von Einfluß hierauf war die plötzlich starke Nachfrage nach Cyankalium für die Goldgewinnung. In der oben erwähnten Abhandlung wird nun eine ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Cyankalium und Ammoniumsulfat aus der Schlempe gegeben, wie sie seit 1902 in Dessau und seit 1904 in der „Ammonia" in Hildesheim betrieben wird. Durch das genial durchdachte Verfahren ist die letztgenannte Fabrik imstande, Mengen an Cyankalium und Ammoniumsulfat insgesamt in einem Werte von über 2 Millionen Mark herzustellen, ein Wert, der aus einem bisher wertlosen Rohstoff durch Intelligenz und Beharrlichkeit neu geschaffen ist, und der nicht bloß der unmittelbar beteiligten Industrie, sondern auch der Zuckerrüben bauenden Landwirtschaft zugute kommt.

Einen Ausblick auf den wissenschaftlichen Grad der kanadischen Ahornzuckerindustrie gewährt eine reich illustrierte Übersetzung einer von der kanadischen Regierung ausgegebenen Broschüre über die fabrikmäßige Darstellung reinen Ahornzuckers und Ahornsirups und die Bedeutung dieser Industrie von Fisher[1]).

Analyse und Betriebskontrolle, Chemie des Zuckers. Mit der Frage der Zuckerbestimmung in der Rübe beschäftigen sich Pellet, Sachs und le Docte[2]). Für die Zuckerfabrikation in der Praxis ist die wässerige Digestionsmethode zur Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben zu empfehlen, wenn dieselbe unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wird. Jedenfalls ist die wässerige Digestion dann der alkoholischen Digestion vorzuziehen.

Strohmer und Fallada[3]) lieferten eingehende Analysendaten über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe. Der Rübensamen im botanischen Sinne ist den Untersuchungen zugrunde gelegt. Der prozentische Anteil an nichteiweißartigen

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 637. — [2]) Vorträge a. d. V. Vers. d. Intern. Komm. f. einheitl. Meth. d. Zuckerunters. Bern. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 903, 918, 924. — [3]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 12.

Stickstoffkörpern ist beim Rübensamen ein größerer als bei anderen Pflanzensamen. Rohrzucker und reduzierende Zuckerarten ließen sich im Rübensamen nicht nachweisen. Freie Oxalsäure wurde im Rübensamen nicht gefunden, jedoch wurde die an Alkali und Kalk gebundene Oxalsäure bestimmt.

Eine kompendiöse Arbeit über die Wertbestimmung des Rübensamens veröffentlichten Komers und Freudl[1]). Es sind wohl alle Momente, die bei der Wertbestimmung des Rübensaatgutes in Betracht kommen, in dieser sehr ausführlichen Abhandlung berücksichtigt. Selbst durch eingehende Studien, wenn sie sich nur auf wenige Jahre erstrecken, können Normzahlen für Rübensaaten, die sich mit dem tatsächlichen großen Durchschnitt der wertbestimmenden Eigenschaften vollständig decken, nicht festgestellt werden, da die durchschnittliche Qualität des Rübensamens von Jahr zu Jahr je nach dem Witterungsverlaufe wechselt. Wenn auch die angeführten Untersuchungen dieser angedeuteten Forderung nicht ganz entsprechen, so ist doch an der Hand der Zusammenstellungen der Untersuchungsergebnisse festgelegt worden, daß durch die abgeleiteten Normalwerte tatsächlich minderwertige Rübensamen stets von der Lieferung ausgeschlossen werden.

Unter ähnlichen Gesichtspunkten hat Pellet[2]) die Grundzüge einer internationalen Norm für den Kauf und Verkauf von Rübensamen vorgeschlagen. Allgemein werden die hauptsächlich zu erfüllenden Bedingungen gestreift, die von derselben Probe übereinstimmende Resultate aus verschiedenen Laboratorien gewährleisten.

Lösungen zur Polarisation, welche nicht absolut klar sind und auch durch wiederholte Filtration schwer ganz klar zu erhalten sind, kann man nach Grossmann[3]) mit Hilfe der Nernstprojektionslampe polarisieren. Die Lichtstärke dieser Lampe beträgt bei 110 Volt etwa 500, bei 220 Volt etwa 1000 Normalkerzen. Die starke Wärmeausstrahlung wird durch Einschalten einer Glimmerplatte zwischen Lichtquelle und Polarisationsapparat von letzterem ferngehalten.

Die zuverlässigsten Tabellen der spezifischen Gewichte der Lösungen verschiedener Zuckerarten, speziell für die im Gärungsgewerbe in Frage kommenden, hat Mohr[4]) derart umgerechnet, daß ein direkter Vergleich mit der Rohrzuckertabelle der Normaleichungskommission möglich ist. Eine vollständige Übereinstimmung zwischen den spezifischen Gewichten von Rohrzuckerlösungen und denen gleichkonzentrierter Lösungen anderer Zuckerarten besteht

---

[1]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 465. — [2]) Vortrag a. d. V. Vers. d. Intern. Komm. f. einheitl. Meth. d. Zuckerunters. Bern. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1169. — [3]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1022. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1906, S. 25.

nicht. Fruktose-, Invertzucker- und Maltoselösungen haben ein höheres spezifisches Gewicht wie die entsprechenden Rohrzuckerlösungen, für Dextrose gilt das Gegenteil.

Indessen sind diese Unterschiede zu gering, um bei dem Gebrauch der Tabellen bei saccharometrischen Messungen in Betracht gezogen zu werden. Jedenfalls wird der ausschließliche Gebrauch der Rohrzuckertabelle der Normaleichungskommission bei allen saccharometrischen Untersuchungen empfohlen, da die über die spezifischen Gewichte anderer Zuckerarten existierenden Tabellen bei weitem nicht den gleichen Anspruch an Genauigkeit und Zuverlässigkeit machen können.

An Stelle der spezifischen Gewichtsbestimmung bei Betriebsuntersuchungen empfehlen Tolman und Smith[1]) die refraktometrische Untersuchung mit Hilfe des Abbeschen Refraktometers, welche zu fast gleichen, ebenfalls in eine Tabelle zu gliedernden Werten führt. Diese Methode soll sich von der üblichen Gewichtsbestimmung durch leichte und schnelle Ausführung auszeichnen, zumal sie die Anwendung nur geringer Substanzmengen gestattet.

Liotard[2]) zeigte durch eine einfache Probe, daß der durch die α-Naphtolreaktion entstehende violette Ring bei der qualitativen Prüfung auf Zucker nicht immer durch Zucker allein hervorgerufen wird. Eine sehr verdünnte Ammoniaklösung mit einigen Tropfen 20proz. α-Naphtollösung versetzt, gab nach Durchschütteln und Zusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure die amethystfarbige Zone wie bei Zucker. Wenn daher bei der Untersuchung von Betriebswässern diese violette Zone gefunden wird, so braucht dieselbe nicht immer von Zucker herzurühren. Gleichzeitig wird auch das Verhalten der Naphtolprobe gegen Öle und Fette beschrieben, und sollen die eintretenden Farbennuancen auch als ein Mittel zur Erkennung der Menge dieser Stoffe in Kondenswässern dienen.

Die trockene Bleiklärung bei der optischen Zuckeranalyse empfiehlt Horne[3]). Bei der üblichen Anwendung von Bleiessig wurden bei der gewöhnlichen Polarisationsmethode für Muscovados und teilweise raffinierte Produkte infolge des durch das Volumen des Niederschlages hervorgerufenen Fehlers zu hohe Resultate erhalten. Hingegen ergab der Gebrauch des wasserfreien basischen Bleiacetates nach der Horneschen Klärungsmethode Werte, welche nur wenig über den theoretischen liegen.

Der Gebrauch der Bleiessiglösung als Klärmittel bei polarimetrischen Untersuchungen ist, wie bekannt, nicht ganz einwandsfrei. Erstens bedingt dieses Reagens durch den entstehenden

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, p. 1476. — [2]) Centralbl. f. Zuck.-Ind. 1906, S. 916. — [3]) Vortrag a. d. VI. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Rom. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 825.

Niederschlag einen Fehler bezüglich des Volumens der Lösung, andererseits bildet Bleiessig mit einigen Körpern, welche häufig in zuckerhaltigen Produkten anwesend sind, optische aktive Verbindungen. Zur Vermeidung dieser angedeuteten Fehler hat Wiechmann[1]) vorgeschlagen, eine Klärmethode mit Hilfe des elektrischen Stromes, die er Elektroentfärbung nennt, einzuführen. Stellt doch der elektrische Strom ein Agens dar, welches chemische Veränderungen herbeiführen kann, ohne notwendigerweise materielle Reagenzien in der Lösung zu bedingen. Verschiedene Experimentalserien wurden mit normalen Zuckerlösungen ausgeführt, um zu bestimmen, welche Entfärbung in Zuckersäften dadurch erzielt werden könnte, daß man durch dieselben elektrische Ströme von löslichen und unlöslichen Elektroden strömen ließ. Die größte Schwierigkeit in der Ausarbeitung dieser Elektromethode war die Elimination des störenden Einflusses, welchen einige organische Nichtzucker auf das Drehungsvermögen der Rohrzuckerlösung ausüben. Jedenfalls ist durch vergleichende Versuche dargetan, daß die mit der Elektroentfärbung erhaltenen Polarisationsresultate denen der anderen Untersuchungsmethoden an Genauigkeit und Schärfe nicht nachstehen.

Zur Frage der Wasserbestimmung in den Zuckern lieferte Sliosberg[2]) einen Beitrag. Versuche haben ergeben, daß die Trocknung weißer Zucker bei 95° C unter einer Luftleere von 56 bis 60 mm vollständig erreicht ist. Die geringen Differenzen bei der Wasserbestimmung sind nicht einer Zersetzung der Saccharose, sondern dem organischen Nichtzucker zuzuschreiben. Immerhin schwanken die Zersetzungsgrößen bei weißen Zuckern in engen Grenzen.

Die Bestimmung der reduzierenden Körper in den Zuckern und den verschiedenen Erzeugnissen der Zuckerfabrikation unter Anwendung der nach Violette hergestellten alkalischen Kupferlösung beschreibt Pellet[3]). Die Reduktion der Kupferlösung wird nicht wie üblich durch Aufkochen erreicht, sondern sie wird im Wasserbade bei 85 bis 88° C während drei Minuten vorgenommen. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird wie gewöhnlich reduziert und das erhaltene Gewicht an Kupferoxyd bzw. metallischem Kupfer in Rechnung gezogen. Diese Art der Methode soll vor den Methoden, die ein Aufkochen nötig machen, den Vorzug haben, daß mehrere Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden können. Durch die gleichmäßige Erwärmung ist die Reduktion eine vollständige, und soll ein Einfluß sekundärer Produkte, insbesondere des Rohr-

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1056. — [2]) Centralbl. f. Zuck.-Ind. 1906, S. 380. — [3]) Vortrag a. d. V. Vers. d. Intern. Komm. f. einheitl. Meth. der Zuckerunters. Bern. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1012.

zuckers, auf die Kupferlösung vermieden werden. Diese Methode ist seit 10 Jahren in vielen Laboratorien Frankreichs zur vollen Zufriedenheit in Anwendung. Anschließend an diese Ausführungen wird auch die Frage gestreift, welcher Art die in den Zuckern und den verschiedenen Rohr- und Rübenzuckerfabriken erhaltenen reduzierenden Substanzen sind. In verschiedenen Arbeiten ist diese Frage bereits studiert, und man ist zu dem Schlusse gekommen, daß die in den Rohrzucker- und Rübenzuckerprodukten enthaltenen reduzierenden Körper identisch sind und nur ihre Menge differiert, und daß diese reduzierenden Stoffe aus Lävulose und Dextrose in wechselnden Mengen bestehen. Durch Versuche ist der Beweis erbracht, daß Lävulose und Dextrose die Violettsche Lösung in bestimmter Zeit zu reduzieren vermögen, mithin wird von der Zeit an, wo man zur Bestimmung der reduzierenden Stoffe in Zuckerprodukten die obige Vorschrift befolgt, die Menge der reduzierenden Substanzen nur den Zuckern von der Art der Lävoluse und Dextrose entsprechen, und die Resultate werden unter sich vergleichbar sein.

Die Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole und Oxysäuren hat Grossmann[1]) studiert. Die Fähigkeit zur Bildung intensiv gefärbter alkalischer Kupferverbindungen hängt bei organischen Körpern mit der Anzahl der Hydroxylgruppen zusammen. Das Drehungsvermögen derartiger Lösungen ist meist außerordentlich hoch und wird durch freies Alkali häufig erheblich beeinflußt, und ist die Drehungssteigerung in vielen Fällen mit einer Drehungsumkehrung verbunden. An Stelle des Kupfers vermag auch Chrom gefärbte Komplexe von hohem Drehungsvermögen zu bilden. Die geplante Fortsetzung dieser Arbeit soll sich auf weitere optisch-aktive Verbindungen, auf eine größere Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Faktoren hinsichtlich der Drehung, sowie auf das Studium der Rotationsdispersion erstrecken.

Bei der Untersuchung von Melasse auf den Eiweißgehalt verfolgt man den Zweck, das für die Ernährung wertvolle Eiweiß von den wertlosen Amidoverbindungen zu trennen. Das in der Melasse enthaltene Pepton ist kein wertloses Produkt, sondern es ist dem Eiweiß an die Seite zu stellen, und es würde am richtigsten sein, wenn man durch eine einfache Methode Eiweiß und Pepton gemeinsam bestimmen könnte. Eine solche Methode kennen wir aber nicht und glauben Stutzer und Wolosewicz[2]) bei der Wertschätzung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse vorläufig einem solchem Verfahren den Vorzug geben zu sollen, durch

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 1024. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1906, S. 614.

welches dieses Ziel annähernd zu erreichen ist, und dies geschieht durch Anwendung von Kupferoxydhydrat.

Die Bildung von Formaldehyd während der Zerstörung des Zuckers behandelt Trillat[1]), und ist dieselbe insofern von Interesse, als sie die hervorragend antiseptischen Eigenschaften der Verbrennungsgase des Zuckers und zuckerhaltiger Substanzen im allgemeinen erklärt und neues Licht auf den Vorgang der Karamelbildung wirft. Aus den Versuchen über die antiseptischen Eigenschaften der bei der Verbrennung von Zucker entstehenden gasförmigen Produkte geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, daß offen ausgesetzte Bakterienkeime unter äußerst einfachen Bedingungen abgetötet werden können. In Ermangelung anderer Desinfektionsverfahren werden Ausräucherungen durch Verbrennung von Zucker oder zuckerhaltigen Substanzen in sehr vielen Fällen gute Dienste leisten, so namentlich in weit von Städten entfernt liegenden Gegenden. Die infolge der Anwesenheit von Formaldehyd in den gasförmigen Produkten gleichzeitig eintretende Desodorisation kann zu zahlreichen Zwecken praktisch angewendet werden.

Auf physiologischem Gebiete teilt Frl. Joteyko[2]) über den Einfluß des Zuckers auf die Muskelarbeit neue ergographische Beobachtungen mit. Dem Zucker kommt als einem der wichtigsten Nährstoffe eine spezielle Bestimmung zu. Aufgabe des Zuckers ist es, den Muskeln die Fähigkeit der größten Arbeitsleistung zu verleihen und als Energieerzeuger zu dienen. Eine bedeutende Wirkung und eine allgemeine Kraftleistung übt auch der Zucker bei der Ernährung Tuberkuloser aus, wie durch klinische Versuche festgestellt. Auf Grund der umfangreichen Untersuchungen kann gesagt werden, daß die Muskelarbeit und überhaupt die Leistung des menschlichen Organismus nach dem Genusse von Zucker bedeutend gesteigert wird.

Statistik und Nationalökonomie. Die Anzahl der im Betriebsjahre 1905/06 (bis 1. September 1906) in Deutschland im Betrieb befindlichen Zuckerfabriken betrug 376. Von denselben wurden 15 726 425 Tonnen Rüben verarbeitet und 2 385 300 Tonnen Zucker (Rohwert) produziert. Die Zuckereinfuhr belief sich auf 3000 Tonnen, die Ausfuhr auf 1 160 000 Tonnen. Der Konsum betrug 1 130 000 Tonnen.

Die Produktion der ganzen Welt belief sich auf 12 028 100 Tonnen, davon 4 866 900 Tonnen Kolonial(Rohr-)zucker. Von den hauptsächlichsten Rübenzucker erzeugenden Ländern sind an der Gesamtproduktion beteiligt (in runden Zahlen): Deutschland mit 2 385 300 Tonnen, Österreich-Ungarn mit 1 467 700 Tonnen, Frank-

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1906, S. 95. — [2]) La sucr. indig. et colon. 1905, p. 711.

reich mit 1019800 Tonnen, Rußland mit 939800 Tonnen, Belgien mit 326000 Tonnen und Holland mit 201000 Tonnen.

Die allgemeine Lage der Zuckerindustrie hat sich im Jahre 1906 nur wenig geändert. Die Entwickelung der Rohrzuckerindustrie in Kuba hat infolge der Neuaptierung von Rohrfeldern und der Einrichtung von neuen Zentralen sowie der Rekonstruktion und Verbesserung der älteren Anlagen weitere Fortschritte gemacht und tatsächlich hängt heutzutage das Geschick der europäischen Rübenzuckerindustrie, soweit sie Exportindustrie ist, ausschließlich von der Entwickelung Kubas ab.

Die dortigen Unruhen sind zwar vorübergehender Natur gewesen, doch lastet die Furcht wie ein Alp auf den europäischen Zuckerfabrikanten, daß die Amerikaner zur Annexion der Republik schreiten und damit die Zuckerindustrie zu ungeheurer Höhe entwickeln könnten. Zum Glück scheinen sich jedoch den Annexionsgelüsten ernstliche Hindernisse entgegenzustellen, welche teils auf dem Gebiete der äußeren Politik liegen, teils durch die Erwägung veranlaßt sind, daß nach der Annexion der jetzt 20 Proz. Zollermäßigung genießende kubanische Zucker ganz zollfrei in das amerikanische Festland eingehen würde, die Vereinigten Staaten also einen sehr beträchtlichen, auf ungefähr 80 bis 90 Millionen Mark jährlich zu veranschlagenden Ausfall an Zöllen haben würden, für welchen erst nach Deckung gesucht werden müßte. Letzteres Moment enthält in der Tat für die europäischen Zuckerfabrikanten eine gewisse Beruhigung.

Der zweite springende Punkt, welcher zurzeit die Gemüter bewegt, ist die Frage, ob die Brüsseler Konvention, welche vertragsmäßig bis zum 1. August 1908 läuft, gekündigt werden und wer mit der Kündigung hervortreten wird. Eine Zeitlang glaubte man sicher annehmen zu dürfen, daß die liberale Regierung Englands die Initiative ergreifen werde, die unter dem Toryregiment geschlossene Konvention zu kündigen. Neuerdings ist dies aber zweifelhaft geworden. Speziell in Deutschland bricht sich die Überzeugung immer mehr Bahn, daß es ein großer Fehler sein würde, von uns aus die Konvention zu kündigen, da in diesem Falle zu erwarten wäre, daß England mit Frankreich ein Sonderabkommen trifft, bei welchem wir das Nachsehen haben. Man darf gespannt sein, was schließlich mit der Konvention geschehen wird.

In Deutschland sind in diesem Jahre Bestrebungen entstanden und von der Regierung beifällig aufgenommen worden, die Inlandzuckersteuer von 14 auf 10 M. pro 100 kg herabzusetzen, um dadurch den Inlandkonsum anzuregen. Infolge der Auflösung des Reichstages ist die Erledigung der Angelegenheit jedoch vorläufig wieder verschoben worden.

Die Kartellierungsbestrebungen der Industrie, insbesondere der Raffinerien haben auch in diesem Jahre noch zu keinem greifbaren Resultat geführt. Die Unsicherheit über das, was in Zukunft in allen den angeführten Punkten geschehen wird, wirkt drückend auf die Marktlage sowie auf die Unternehmungslust in der Zuckerindustrie und hat eine Stagnation, oder richtiger gesagt, einen Rückschritt zur Folge gehabt. Unter den ungünstigen Marktverhältnissen sind einige Unternehmungen in Schwierigkeiten geraten; einige haben ihre Selbstständigkeit aufgegeben. Die Zahl der Rohzuckerfabriken ist auf 376 gegen 378 im Vorjahre zurückgegangen.

Stärke- und Stärkezuckerfabrikation.

Ein Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke von Kindscher[1]) bezweckt, die Reinigung der Rohstärke mit ihrer Überführung in die lösliche Form zu verbinden. Das Verfahren besteht darin, daß auf die Rohstärke bei gewöhnlicher Temperatur ein Überschuß von Chlorgas längere Zeit einwirkt. Das Chlorgas wird zu der in geeigneten Gefäßen, z. B. Holzfässern, befindlichen Rohstärke geleitet, bis ein Überschuß des Gases vorhanden ist. Man läßt die Masse einige Tage stehen und erkennt das Ende der Einwirkung durch die Prüfung von Proben hinsichtlich ihrer Löslichkeit in heißem Wasser. Ist die auf obige Weise behandelte Stärke löslich, so wird sie zunächst durch Liegen an der Luft gelüftet und kann dann nach Neutralisation der Säure direkt in den Handel gebracht werden für die Verwendung in solchen Industrien, wo ein geringer Salzgehalt nicht störend ist. Ist jedoch bei der Ware Säure- und Salzfreiheit erforderlich, so wird das Produkt mit kaltem Wasser in Rührbottichen bis auf den richtigen Reinheitsgrad ausgewaschen, zentrifugiert und bis auf den handelsüblichen Wassergehalt getrocknet.

Den Gegenstand einer Erfindung von Haake[2]) bildet ein Verfahren, bei welchem die lösliche Stärke auf trockenem Wege gewonnen wird, so daß der kostspielige Trockenprozeß und die dazu erforderlichen Anlagen nicht nötig sind. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die Stärke mit solchen Stoffen gemischt wird, die entweder infolge ihrer großen Affinität zum Wasserstoff das in der Stärke enthaltene Wasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden und dabei den Sauerstoff freigeben oder die bei der Mengung mit der Stärke zerfallen, wodurch der in ihnen gebundene Sauerstoff frei wird. In beiden Fällen wird der

---

[1]) D. R.-P. 168980. — [2]) Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. u. Landw. 1906, S. 710.

freigewordene Sauerstoff die Stärke oxydieren, bzw. es wird die lösliche Stärke in trockenem, vertriebsfähigem Zustande gebildet. Als Reduktionsmittel kommt ein Gemisch von Chlorkalk und Natriumbicarbonat in Anwendung.

Einen Apparat für die Befeuchtung von pulverförmigem Dextrin beschreibt Uhland[1]). Derselbe ist derart konstruiert, daß das Dextrin in einem vertikal gestellten Schacht, der gewöhnlich aus Holz hergestellt wird, ein zickzackförmiges Band bildet, das auf dem ganzen Wege von der feuchten Luft in seiner vollen Stärke durchdrungen wird. Hierbei muß sich die Befeuchtung des Dextrins in der denkbar vollkommensten Weise vollziehen.

Schade[2]) hat durch Versuche den Beweis erbracht, daß auch ohne Verwendung von Enzymen aus Dextrose in den der Gärungsgleichung entsprechenden Mengenverhältnissen Alkohol und Kohlensäure erhalten werden kann. Die beobachtete Braunfärbung, welche Dextroselösungen unter dem Einflusse von Alkali erleiden, ist durch die Verharzung des regelmäßig als Produkt auftretenden Aldehyds bedingt. Es gelang auf Grund dieser Erkenntnis, allgemeine Bedingungen zu finden, unter denen die sich zersetzenden alkalischen Dextroselösungen dauernd absolut klar und farblos verblieben. Der beobachtete Zersetzungsvorgang war insofern ein überraschend einfacher, als aus dem Stärkezucker als einzige Produkte Acetaldehyd und Ameisensäure resultierten. Diese beiden Produkte konnten weiterhin unter Zuhilfenahme des Rhodiums als Katalysator bis 60° C so gut wie quantitativ in Alkohol und Kohlensäure übergeführt werden. Die Ameisensäure erlitt hierbei unter dem Einflusse des Rhodiummohres eine Spaltung in Kohlensäure und Wasserstoff, welch letzterer den Aldehyd zu Alkohol reduzierte. Somit ist also bewiesen, daß die Vergärung der Dextrose auch ohne Enzyme möglich ist. Der eben geschilderte rein chemische Gärungsprozeß der Dextrose bietet weitgehende Analogien mit dem Vorgange der Zymasegärung.

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Stärkesirup, unter besonderer Berücksichtigung der steueramtlichen Methode, lieferten Matthes und Müller[3]) eine ausführliche Abhandlung. Die Unzulänglichkeit der in Deutschland eingeführten steueramtlichen Methode zum Nachweis des Stärkesirups in Fruchtsäften, Marmeladen, Gelees usw. ist dadurch dokumentiert, daß ein bis 10 Proz. Stärkesirup enthaltender Fruchtsaft durch entsprechendes Behandeln (Kochen) so eingestellt werden kann, daß derselbe, nach der steueramtlichen Methode untersucht, als stärkezuckerfrei anzusprechen ist. Dieser Umstand gab Veranlassung, die Methode zum

[1]) D. R.-P. 174624. — [2]) Chem.-Ztg. 1006, S. 569. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, S. 73.

Nachweis des Stärkesirups in Zuckerwaren, insbesondere in Fruchtsäften, Marmeladen usw. einer eingehenden Prüfung und teilweisen Ergänzung zu unterziehen. Unter Zugrundelegung neuer Beobachtungen ist nun eine neue Tabelle aufgestellt worden, deren Werte den Durchschnittszahlen noch mehr wie jene der üblichen Tabelle für die Bestimmung des Stärkesirups von Juckenack und Pasternack nahe kommen. Um den Stärkesirupgehalt eines Saftes zu erfahren, muß man mit Hilfe der Tabelle den für die Trockensubstanz gefundenen Wert unter Zugrundelegung des Extraktgehaltes des Sirups umrechnen. Durch diese neue Tabelle ist nach Ansicht der Autoren immerhin der Nachweis von Stärkesirup bis zu 5 Proz. noch hinreichend genau zu erbringen. Ferner ist an einer künstlich dargestellten Mischung eines Fruchtsaftes gezeigt worden, daß die Steuerbehörde unter gewissen Umständen bei mit Stärkesirup verfälschten Fruchtsäften mehr an Rohrzucker zurückvergütet als in Wirklichkeit vorhanden ist.

Gärungsgewerbe.

Von

M. Delbrück und **O. Mohr.**

Biographisches. Am 18. Februar 1906 starb Georg Holzner. Sein Hauptwerk ist die Vollendung und großzügige Ausgestaltung eines von Lermer begonnenen Werkes über die Gerste, das der Verstorbene unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntnis der Gerste" 1888 erscheinen ließ. Weit verbreitet sind ferner die von ihm bearbeiteten Tabellen zur Berechnung der Malzausbeute und zur saccharometrischen Bieranalyse.

Literarisches. Von Werken, welche die Gärungsgewerbe betreffen und im Laufe des Berichtsjahres erschienen sind, mögen Erwähnung finden:

Astruc, H., Le Vinaigre, Paris.

Brown, H. T., Transactions of the Guinness Research Laboratory, Band I, 2. Teil.

Diederich, E., L'action diastatique dans les fermentations industrielles, Paris.

Girard, A. L., Les boissons, vins, bière, vinaigre, alcools, liqueurs. Paris.

Glimm, E., Tabellen zur Bestimmung des Eiweißgehaltes der Gerste. Bromberg und Leipzig.

Hayduck, F., Über die Bedeutung des Eiweiß im Hefenleben. Berlin.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. Neunter Jahrgang. Berlin.

Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten. Sechster Jahrgang, Berlin.

Kipke, C., Praktisches Arbeiten im Brauereilaboratorium. Zweite Auflage. Berlin.

Klöcker, A., Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe, mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten gärungsphysiologischer und -technischer Laboratorien. Zweite Auflage. Stuttgart.

Kraeger, J., Untersuchung und Beurteilung des Bieres und der bei der Bierbrauerei verwendeten Rohstoffe. Wien.

Meyer, A., Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. Dritter Band. Die Gärungschemie. Sechste Auflage. Von J. Meisenheimer. Heidelberg.

Pozzi-Escot, E., Considérations sur le mécanisme d'acclimatisation des levures à l'acide sulfureux. Paris.

Rothenbach, F., Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. Berlin.

Schjerning, H., On the proteine substances of barley in the grain itself and during the brewing processes. Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg. Sechster Band. Vierte Lieferung. Kopenhagen.

Schifferer, A., Betriebslaboratorium und Betriebskontrolle für Brauereien. Berlin.

Szilagyi, Die Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation. Berlin.

Varenne, E., L'Alcool dénaturé. Paris.

Windisch, W., Das chemische Laboratorium des Brauers. Sechste Auflage. Berlin.

I. Statistik.

Statistik der Rohstoffe. An Sommergerste[1]) wurden im Berichtsjahre geerntet 3111309 t auf einer Anbaufläche von 1644519 ha gegen 2921953 t auf 1633230 ha Anbaufläche im Vorjahr. Die Hopfenernte[2]) tritt gegen die außerordentlich reiche Ernte des Vorjahres nicht unerheblich zurück: 210393 dz gegen 292569 dz. Die Anbaufläche hatte sich von 39511 ha im Jahre 1905 auf 38861 ha im Berichtsjahre verringert. Die am 1. September 1906 vorhandenen Hopfenvorräte in Deutschland wurden auf 85000 dz geschätzt, so daß die gesamte zur Verfügung stehende Hopfenmenge den schätzungsweisen Jahresbedarf von etwa 150000 dz fast um das Doppelte übertrifft. Einen beträchtlichen Rückgang gegen das Vorjahr zeigt auch die Kartoffelernte[3]), die mit 42936702 t als Durchschnittsernte angesehen werden kann gegenüber dem überreichen Erntesegen von 48323353 t im Vorjahr. Die Anbaufläche hat sich nur unbedeutend verändert, sie betrug 3302001 ha gegen 3316593 ha im Jahre 1905.

Statistik der Gärungserzeugnisse. Die Biererzeugung[4]) im deutschen Brausteuergebiet betrug im Rechnungsjahre 1905 (1. April 1905 bis 31. März 1906) 46260315 hl gegen

[1]) Reichsanzeiger 1906, Nr. 305, nach Tagesztg. f. Brauerei 1907, S. 1. — [2]) Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches 1906, IV. Heft, nach Wochenschr. f. Brauerei 23, 755 und Tagesztg. f. Brauerei 1907, S. 3. — [3]) Reichsanzeiger 1906, Nr. 305, nach Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 1. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 728.

44186961 hl im Vorjahre, im übrigen deutschen Zollgebiet, einschließlich Luxemburg, 26376163 hl gegen 26040685 hl im Vorjahr, so daß sich die Gesamtbiererzeugung im deutschen Zollgebiete auf 72636473 hl gegen 70227646 hl im Jahre 1905 belief. Die in vorstehenden Zahlen enthaltenen Daten für Baden und Bayern beziehen sich auf das Kalenderjahr 1905. Die Aus- und Einfuhr von Bier im deutschen Zollgebiete[1]) zeigt folgende Zahlen:

	1906	1905
Einfuhr	618000 hl	604000 hl
Ausfuhr	931000 „	864000 „

Die Spirituserzeugung[2]) war im Berichtsjahre infolge der reichen Kartoffelernte im Jahre 1905 eine außerordentlich hohe, sie betrug 4376691 hl reinen Alkohols gegen nur 3791183 hl im Vorjahr.

Der Verbrauch stellte sich wie folgt:

	1906	1905
Für technische Zwecke	1 482 610 hl	1 402 334 hl
„ Trinkzwecke	2 265 669 „	2 209 154 „
Ausfuhr	168 260 „	4 259 „

Von dem für technische Zwecke steuerfrei abgegebenen Alkohol waren 1016947 hl vollständig denaturiert gegen 981350 hl im Vorjahre.

Die Spirituserzeugung aus verschiedenen Rohstoffen[3]) im Etatsjahre 1904/05 zeigt folgende Zahlen:

Kartoffelbrennerei	2 877 344 hl
Getreidebrennerei	765 727 „
Melassebrennerei	107 950 „
Sonstige Rohstoffe	36 431 „

In den Hefebrennereien wurden 481987 hl Alkohol gewonnen. Die Hefeerzeugung[4]) belief sich auf 367300 dz. Für Zwecke der Herstellung von Gärungsessig[5]) wurden im Etatsjahre 1904/05 142607 hl reiner Alkohol steuerfrei abgegeben.

II. Rohstoffe.

Chemie der Rohstoffe. Die Gersten der Ernte 1906[6]) sind qualitativ fast durchgängig besser wie diejenigen des Vorjahres; wenn auch die Farbe häufig nicht hervorragend ist, so fehlen Braun- und Dunkelspitzigkeit fast völlig, die Keimfähigkeit

[1]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei 9, 663. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29, 391. — [3]) Kalender f. d. landwirtschaftl. Gewerbe 1907, S. 26. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 29, 391. — [5]) Kalender f. d. landwirtschaftl. Gewerbe 1907, S. 29. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 611.

ist eine sehr gute, der Eiweißgehalt erheblich niedriger wie derjenige der Gersten von 1905.

Eine umfangreiche Arbeit über die Gerstenproteïde, ihre Bedeutung für die Bewertung und ihre Beziehung zur Glasigkeit der Gerste veröffentlicht E. Prior[1]). Als wichtigste Ergebnisse dieser Arbeit mögen erwähnt sein: der Gehalt der Gerste an wasserlöslichen Proteïnstoffen (Leukosin, Albumosen) und an Edestin steht in keiner festen Beziehung zum Gesamtstickstoffgehalt und schwankt nur innerhalb enger Grenzen. Der Gehalt an Hordeïn und an löslichem Proteïn steigt und fällt mit dem Gehalt an Gesamtproteïn. Für die Bewertung der Gersten kommt nur der Gehalt an Hordeïn und unlöslichem Eiweiß in Betracht, der Stärkegehalt sinkt im allgemeinen mit steigendem Hordeïn- und unlöslichem Proteïngehalt, Ausnahmen kommen jedoch vor. Sehr stark wechselt der Bestand der Gersten an stickstofffreien Extraktbestandteilen. Die scheinbare Glasigkeit wird durch Verkitten der Stärke führenden Zellen mittels stickstoffhaltiger und stickstofffreier Colloidstoffe verursacht, die echte Glasigkeit besteht in einer Verkittung der Zellen durch Hordeïn und unlösliche Eiweißstoffe. Bei der Umwandlung der scheinglasigen Körner in mehlige spielt die Zusammensetzung des Weichwassers eine große Rolle, besonders günstig wirkt Gipswasser.

Eine Methode zur Orientierung über den Stickstoffgehalt der Gerstenkörner gibt E. Jalowetz[2]) an; die Körner werden etwa 30 Minuten in Formalin im siedenden Wasserbade erhitzt und nach mehrfachem Abspülen mit kaltem Wasser der Schnittprobe unterzogen. Alle Körner zeigen nach dieser Behandlung einen äußeren dünnen gummiartigen Rand, der entweder ein mehliges, ein halbglasiges oder ein ganzglasiges Innere umschließt. Die Höhe des Stickstoffgehaltes ist entscheidend für den Grad der Glasigkeit. Stockmeier und Wolfs[3]) liefern eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Haaseschen Anschauungen über Beziehung zwischen Stickstoffgehalt der Gerste und Extraktgehalt des daraus gewonnenen Malzes, indem sie eine große Anzahl Gersten auf Stickstoff- und Extraktgehalt untersuchen und dabei feststellen, daß in fast allen Fällen ein Ansteigen des Stickstoffgehaltes ein Abnehmen des Extraktes bedingt.

E. Léger[4]) hat aus Malzkeimen nach dem Stasschen Verfahren ein Alkaloid isoliert, dem er den Namen Hordenin gegeben hat. Farblose, fast geschmacklose Prismen vom Schmelzpunkt 117,8°, dasselbe stellt eine starke tertiäre Base der Formel

---

[1]) Allg. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1906. Novemberheft. — [2]) Ibid. 1906, S. 41. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 29, 252. — [4]) Compt. rend. 142, 108; 143, 234, 916.

$C_{10}H_{15}ON$ vor und hat sich als p-Oxyphenyläthyldimethylamin erwiesen. Nach L. Camus[1]) wirkt das Sulfat schwach giftig. Die Konstitution der Base ist übrigens unabhängig von Léger auch von O. Gaebel[2]) ermittelt worden.

Nach H. Seyffert[3]) findet sich in den Gerstenspelzen neben bereits früher beschriebenem wasserunlöslichem Gerbstoff auch ein wasserlöslicher, der ziemlich leicht veränderlich ist, und dessen wässerige Lösung alkalische Kupfersulfatlösung reduziert. Ferner finden sich darin Stoffe, die als Bitterharze sauren Charakters zu betrachten sind, die in reinem Wasser schwer, leicht dagegen in carbonathaltigem Wasser löslich sind. Sie wirken schimmel- und bakterienfeindlich.

W. Windisch und W. Vogelsang[4]) haben über die Art der Phosphorverbindungen in der Gerste und deren Veränderungen während des Weich-, Mälz-, Darr- und Maischvorganges gearbeitet. In der Gerste sind keine unorganischen Phosphorverbindungen vorhanden; während der oben genannten Vorgänge vollzieht sich eine hydrolytische Spaltung der organischen Phosphorverbindungen, wahrscheinlich unter dem Einfluß von Enzymen, es tritt anorganische Phosphorsäure auf. Besonders kräftig verläuft diese enzymatische Hydrolyse während des Maischvorganges.

Versuche W. Hennebergs[5]) über die Widerstandsfähigkeit verschiedener Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien zeigen, daß der Zuckergehalt der Kartoffeln einen ungünstigen Einfluß auf die Haltbarkeit ausübt, je höher dieser Gehalt, desto geringer im allgemeinen die Haltbarkeit. Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Kartoffeln hat v. d. Heide[6]) einen auf dem Prinzip der Nicholsonschen Senkwage beruhenden Apparat konstruiert, dessen Stengel nach der Eintauchtiefe direkt die Stärkeprozente ablesen läßt.

Nach E. A. Mann[7]) läßt sich das Mark eines westaustralischen Baumes, Xanthorrhoea Preissii, mit Vorteil auf Spiritus verarbeiten, dasselbe enthält 20 Proz. gärfähigen Zucker.

Vorbereitung der Rohstoffe für die Gärung.

Malz und Mälzen. Auch stickstoffreiche Gerste läßt sich, wie W. Windisch[8]) angibt, zu brauchbarem Braumalz verarbeiten, nur muß man sie kurz wachsen lassen, damit kein zu weit

[1]) Compt. rend. 142, 110. — [2]) Arch. d. Pharm. 244, 435. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 545. — [4]) Ibid., S. 516, 556. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 29, 52. — [6]) Ibid., S. 473. — [7]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1906, S. 1076, nach Zeitschr. f. Spiritusind. 30, 3. — [8]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei 9, 30.

gehender Eiweißabbau stattfinden kann. H. Seyffert[1]) will den Malzcharakter dadurch beeinflussen, daß er dem Weichwasser Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat in solchen Mengen zusetzt, daß die Wässer diese Stoffe in denselben Mengen enthalten wie Originalwässer, z. B. Pilsener, Münchener Wässer. Eine von K. Guttwein[2]) konstruierte Vorrichtung dient zur Regulierung des Wassergehaltes und damit des Farbegrades des Malzes auf der Darre. Die Entwässerung des Malzes wird mittels Wage kontrolliert.

Die Minderextraktausbeute aus dunkeln Malzen gegenüber hellen Malzen aus derselben Gerste wird nach W. Windisch[3]) einmal durch Röstverluste und größere Atmungsverluste auf der Darre bedingt, zum Teil ist aber die Minderausbeute nur eine scheinbare, weil die dextrinreicheren dunkeln Würzen im Vergleich zu gleich konzentrierten hellen Würzen ein niedrigeres spezifisches Gewicht zeigen. Dunkle Malze zeigen, wie C. Lintner[4]) angibt, mitunter abnorm lange Verzuckerungszeiten, ohne jedoch bei der Verarbeitung in der Praxis Schwierigkeiten zu machen. Die Würzen haben hohen Nichtzuckergehalt, es verdienen daher solche Malze Beachtung zur Herstellung niedrig vergorener Biere.

A. Kleemann[5]) veröffentlicht Untersuchungen über Malzdiastase. Er gibt abgeänderte Methoden zur Bestimmung des Stärkeumwandlungs- und des Zuckerbildungsvermögens an, ersteres — kurz F. I. bezeichnet — drückt er durch die Zahl aus, wieviel Teile wasserfreier löslicher Stärke durch einen Teil Malztrockensubstanz in jod-indifferente Stoffe verwandelt werden, letzteres — kurz F. M. bezeichnet — durch die Zahl, wieviel Teile derselben Stärke so weit verzuckert werden, daß daraus 77,5 Proz. Maltose gebildet werden. Bei gutem Grünmalz ist F. I. 3 bis 3,2 mal größer als F. M., bei vier Darrmalzen war F. I. 3,28 bis 5 mal größer als F. M. (Mit Hilfe dieser Methoden hat Verf. zu ermitteln gesucht, in welcher Weise die Diastasebildung vom Wassergehalt der Gerste abhängig ist. Nach seinen Versuchen soll es für ein und dieselbe Gerste für jede Keimtemperatur einen bestimmten Wassergehalt geben, bei dem die stärkste Diastasebildung stattfindet.)

Untersuchungen von G. Ellrodt[6]) bestätigen experimentell die schon vor Jahren von Hayduck nachgewiesene Tatsache, daß kleinkörnige Gersten Malz mit höherem Diastasegehalt liefern müssen wie großkörnige, weil bei den ersteren auf die Gewichtseinheit mehr Keimlinge kommen als bei letzteren und die Keimlinge ja für die enzymatische Tätigkeit im Korn das

[1]) D. R.-P. 173475. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 296. — [3]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 9, 36. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 29, 637. — [5]) Landwirtschaftl. Vers.-Stat. 63, 93. — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 243.

Entscheidende sind. Nach L. Maquenne und E. Roux[1]) nimmt die Wirksamkeit von kalt bereiteten Malzauszügen bei sterilem Stehen sehr erheblich zu, wahrscheinlich infolge einer Art Proteolyse von Zymogenen.

In einer längeren Arbeit über Maltase aus Malz zeigen L. Marino und G. Fiorentino[2]), daß die Malzmaltase außer Maltose auch die durch Emulsin spaltbaren natürlichen und künstlichen Glucoside zu spalten vermag.

Nach H. und A. Euler[3]) enthält Darrmalz im Gegensatz zur keimenden Gerste keine Oxygenase mehr, sondern nur Katalase und Peroxydase neben den übrigen Enzymen.

O. Mohr[4]) gibt Tabellen, welche die Extraktbestimmung in Laboratoriums- und Betriebswürzen mittels Zeissschem Eintauchrefraktometer gestatten.

Sudhausarbeit, Dämpfen und Maischen. O. Pankrath[5]) hat vergleichende Versuche angestellt über den Einfluß verschieden zusammengesetzter Brauwässer (gipsreiches Brunnenwasser und Quellwasser, reich an Calciumcarbonat) auf den Maischvorgang. Die besten Ausbeuten aus Grobschrot wurden mit gipshaltigem Wasser erzielt, mit dem carbonathaltigen Wasser blieb die Sudhausausbeute erheblich hinter der Laboratoriumausbeute zurück. Die Endvergärung war bei den Gipswürzen am niedrigsten. Die Unterschiede der Dampf- und der Feuerkochung behandelt eine Arbeit von J. Cannon und W. Fyffe[6]). Die Arbeit bezieht sich zwar hauptsächlich auf englische Verhältnisse, von allgemeinem Interesse darin ist aber die Feststellung, daß unter sonst gleichen Bedingungen sich die Eiweißstoffe in Dampf- und in Feuerwürzen, sowie in den daraus gewonnenen Bieren insofern unterscheiden, als in Dampfwürzen und in -Bieren größere Mengen echter Eiweißstoffe enthalten sind. Amide und Peptone finden sich in beiden Würzen in annähernd gleichen Mengen, nach der Gärung sind die Dampfbiere reicher an Peptonen und ärmer an Amiden wie die Feuerbiere. Diese Befunde erscheinen der Bestätigung bedürftig, da der höhere Amidgehalt geringere Haltbarkeit der Biere bedingen würde, während die Verfasser gerade das Gegenteil beobachten. Eine vielversprechende Abänderung im Abläutern ist das Verfahren nach Hellwig-Weygandt[7]), das darin besteht, daß während des ganzen Abläuterns der Nachgüsse die Treber mit immer tiefer eingreifenden Messern horizontal

---

[1]) Compt. rend. **142**, 1387. — [2]) Gazz. chim. ital. **36**, II, 395. — [3]) Arkiv för Kemi **1**, 365, nach Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1107. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei **23**, 136, 609. — [5]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **29**, 680. — [6]) Journ. of the Inst. of Brewing 1906, p. 39, durch Wochenschr. f. Brauerei **23**, 326. — [7]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei **9**, 35.

durchschnitten werden und daß sich das Überschwänzen kontinuierlich vollzieht. Die Vorteile sind rasches Abläutern und äußerst gründliches Extrahieren der Treber.

Nach H. A. Hübner[1]) kann das Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Mais, für Zwecke der Spiritusgewinnung ohne weitere Vorbehandlung geschehen, indem die Körner rasch in den mit kochendem Wasser beschickten Dämpfer geschüttet werden. Dann wird der Dämpfer geschlossen und der Druck sofort durch Dampfeinblasen auf 2 bis 3, zum Schluß auf 4 Atm. gebracht.

Wie A. Boidin[2]) angibt, kann man die früher beim Amyloverfahren zur Verflüssigung der Maische verwendete Menge Malz vollkommen sparen, wenn man das zu vermaischende Getreide mit Säure einige Zeit einweicht und dann dämpft. Die Säuregabe ist so zu bemessen, daß die im Getreide vorhandenen mehrbasischen Phosphate in einbasische verwandelt werden.

Zur Abtötung der auf dem Malz lebenden schädlichen Mikroorganismen (Kahmhefen, Buttersäure-, Essig-, Fäulnis- und vor allem wilde Milchsäurebakterien) hat die Anwendung höherer Temperaturen, als sie bei der Verzuckerung für die Spiritusgewinnung angewendet werden, nach W. Henneberg[3]) keinen Zweck, da die sporenbildenden Organismen oft selbst bei 100° noch nicht absterben. In richtig gesäuerten Maischen kommen aber diese Organismen überhaupt nicht zur Entwickelung. Es empfiehlt sich, das Hefegut entweder 1 Minute bei 72,5° oder 10 Minuten bei 65° zu sterilisieren.

III. Gärungsorganismen und Gärung.

Gärungsorganismen, ihre Kultur, Ernährung, Einfluß von Reiz- und Giftstoffen.

F. Schoenfeld und W. Rommel[4]) veröffentlichen umfangreiche Untersuchungen über die in der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, verwendeten Heferassen D und K vom Typus Frohberg, deren eine einen mittleren, deren andere einen ausgesprochen hohen Vergärungsgrad zeigt. Von besonderem Interesse sind hier die beträchtlichen chemischen und physikalischen Unterschiede, durch die sich beide Hefen unterscheiden, wie Aschegehalt, Phosphorsäuregehalt in der Asche, Eiweißgehalt, Glykogengehalt, spezifisches Gewicht. Gegen höhere Temperaturen ist die höher vergärende Hefe K empfindlicher, die relativ größte Tem-

---

[1]) D. R.-P. 166628. — [2]) Revue générale de Chimie pure et appliquée 9, 194. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 29, 93. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 523 ff.

peraturwiderstandsfähigkeit zeigen beide Hefen zwei bis vier Tage nach dem Anstellen mit Würze.

P. Regensburger[1]) beschreibt drei obergärige Heferassen in morphologischer und kultureller Hinsicht, deren eine aus Rio de Janeiro, deren zweite einer deutschen und deren dritte einer französischen Brauerei entstammt.

Zum Nachweis von Sarcinen empfehlen Bethges und Heller[2]) ungehopftes, endvergorenes kleistertrübes Bier als Nährsubstrat. Als Infektionsquelle scheint häufig der Gärbottich in Frage zu kommen. Die Claussensche Methode des Sarcinennachweises (dieses Jahrb. XIV, S. 417, 1904) versagte. Weitere umfangreiche Arbeiten über Sarcinen sowohl aus Lagerbieren wie aus Weißbieren stammen von F. Schoenfeld[3]).

P. Lindner[4]) hat neuerdings Untersuchungen über den Weinbukettschimmel (Sachsia suaveolens) angestellt. Außerordentlich weit vergärend, übertrifft er an Vergärungsgrad sogar die Pombehefe, wird aber von Logoshefe übertroffen. Er vergärt Dextrin, Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, Fructose, Saccharose, Laktose, Raffinose, β-Methylglucosid, unvergoren bleiben Inulin, Trehalose, Melibiose (?), α-Methylglucosid, die Pentosen. Technisch findet er Verwendung zur Herstellung alkoholfreier Getränke. Nach P. Viala und P. Pacottet[5]) kann aus den Mycelfäden von Gloeosporium nervisequum eine Sproßhefe hervorgehen, die 1 Proz. Alkohol zu bilden vermag.

In Fortsetzung früherer Arbeiten[6]) über die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferassen und Pilze sehen P. Lindner und F. Stockhausen[7]) noch für eine größere Zahl verschiedener Mikroorganismen den früheren Befund bestätigt, daß die luftliebenden, wenig oder gar keine Gärung erregenden Organismen mit dem größten Assimilationsvermögen ausgestattet sind, dann folgen Nachgärungshefen, schließlich die Kulturhefen. Betaïn ist nach G. Heinzelmann[8]) für Hefe nicht assimilierbar.

Der physiologische Zustand der Zelle und seine Bedeutung für die Technologie der Gärungsgewerbe betitelt sich ein Vortrag M. Delbrücks[9]). Das Leben der Einzelzelle wie das des Gesamtorganismus besteht in einer geregelten Enzymtätigkeit, bei der aufbauende und abbauende Wirkungen sich das Gleichgewicht halten. In manchen Lebensstadien, wie bei der

---

[1]) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 16, II, 289, 438. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 69. — [3]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 9, 49 und 590. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 29, 55. — [5]) Compt. rend. 142, 458. — [6]) Dieses Jahrb. XV, S. 404 (1905). — [7]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 519. — [8]) Jahrb. des Vereins der Spirit.-Fabrik. VI, 22. — [9]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 513.

Reife der Früchte, überwiegt die aufbauende Tätigkeit. Zu reichlicher Enzymgehalt bewirkt bei den Organismen den Zustand der „Hitzigkeit“ — hitzige Gerste, hitzige Kartoffeln, hitzige Hefe. Hitzige Stoffe unterliegen der Gefahr der Selbstauflösung wie der Infektion durch Mikroorganismen. Die Enzymabsonderung kann durch Reizstoffe und Reizwirkungen (z. B. erhöhte Temperatur) beeinflußt werden. Die Stoffe, welche durch die Enzymtätigkeit gebildet werden, können unter Umständen dem Organismus als Kampfmittel gegen andere Organismen dienen. Den Schluß des Vortrages bilden Mitteilungen über eigenartige Giftwirkungen gewisser Getreidesorten auf Hefe. Das nähere Studium dieser Verhältnisse[1]) — an den Untersuchungen haben sich Lange, Henneberg, Hayduck und Wendel beteiligt — zeigt, daß diese Wirkungen wahrscheinlich durch Eiweißstoffe hervorgerufen werden, daß auch isolierte Eiweißstoffe, wie Weizenkleber, Hühnereiweiß, Handelspeptone giftig wirken, und daß anorganische Salze, vor allem Calcium- und Magnesiumsalze, die Giftwirkung aufheben. Verschiedene Heferassen sind sehr verschieden empfindlich, bei ein und derselben Rasse hat der physiologische Zustand erheblichen Einfluß auf den Grad der Empfindlichkeit.

Zur vielumstrittenen Biosfrage liegen wiederum einige Arbeiten vor, deren Schlußfolgerungen sich aber absolut nicht decken. H. Pringsheim[2]) will das Nichtangehen von sehr geringen Hefeimpfungen in rein mineralsalzhaltigen Zuckerlösungen durch die Annahme erklären, die Hefe könne den anorganisch gebundenen Stickstoff, Phosphor und Schwefel erst nach erfolgter Gewöhnung assimilieren, bei größeren Impfgaben können die zum Teil absterbenden Zellen mit ihren organischen Stickstoff- usw. -Verbindungen die lebenden Zellen in der Gewöhnungszeit versorgen, denselben Dienst tut die Zugabe einer geringen Menge Hefeabkochung zu einer geringen Impfung. Andererseits hält A. Kossowicz[3]) an der Wildiersschen Bioshypothese fest. Er hat beobachtet, daß Schimmelpilze, Mycoderma usw. schon in sehr geringer Menge das Wachstum kleinster Hefeimpfungen in rein mineralischen Zuckerlösungen ermöglichen oder außerordentlich steigern. Er bezeichnet diese Organismen direkt als Biosbildner.

Nach G. Gimel[4]) besteht die Anpassung der Hefe an schweflige Säure darin, daß die oxydative Kraft der Zelle zunimmt. Ein Teil der schwefligen Säure scheint durch die Zelle gebunden zu werden, jedenfalls ist der Schwefelsäuregehalt der Asche in akklimatisierter Hefe höher wie in gewöhnlicher. Dem-

[1]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 9, 27. — [2]) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde 16, II, 111. — [3]) Zeitschr. f. landw. Versuchsw. i. Österr. 9, 688. — [4]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. 23, 669.

gegenüber hält E. Pozzi-Escot[1]) seine frühere Ansicht aufrecht, daß sich die Hefen durch Hydrogenisierung gegen die Giftwirkung der schwefligen Säure schützen.

Einen Beitrag zur Frage der Einwirkung von Reizstoffen auf die Hefe liefert F. Schoenfeld[2]). Die Behandlung der Hefe mit phosphathaltigem Wasser ändert die Form des Absetzens der Hefe; die Fähigkeit, festen Bodensatz zu bilden, geht mehr und mehr verloren, eine Beschleunigung der Gärung tritt nicht ein. Zusatz von sterilisiertem Malzmehl zur Hefe erhöht sehr stark den Vergärungsgrad, der, wenn auch nicht in der ursprünglichen Höhe, bei mehrmaliger Führung der Hefe erhalten bleibt.

In einer Arbeit über den Einfluß verschiedener Säuren, anorganischer wie organischer, von Alkohol, von Formaldehyd und von Natronlauge auf infizierte Brennereihefe ermittelt W. Henneberg[3]) die Konzentrationen dieser Stoffe, welche die verschiedenen Hefen und die Mikroorganismen vertragen können, die für Hefeinfektionen in Betracht kommen. Infolge der verschiedenen Widerstandsfähigkeit dieser Organismen gegen die genannten Stoffe lassen sich einige der Stoffe, vor allem einige Mineralsäuren, zur Durchführung von Reinigungsgärungen und Waschen der Hefe behufs Vernichtung der infizierenden Organismen verwenden.

Th. Bokorny[4]) hat die Giftmengen zu ermitteln versucht, welche zur Abtötung einer bestimmten Menge lebender Substanz nötig sind, als Versuchsobjekt dient ihm meist Preßhefe. Untersucht wurden Schwermetallsalze, Oxydationsgifte, organische Säuren, Fluoride, Anilinfarbstoffe.

Zur Kenntnis der Schnellessig- und Weinessigbakterien betitelt sich eine Arbeit von W. Henneberg[5]). Nach Beschreibung einer Anzahl neuer Essigbakterien, ihrer Morphologie, ihres Verhaltens gegen verschiedene Temperaturen, ihrer Wachstums- und Kulturverhältnisse macht Verf. Angaben über ihr Verhalten gegen verschiedene Essigsäure- und Alkoholmengen, über ihr Säuerungsvermögen usw. Bemerkenswert erscheint ihre große Empfindlichkeit gegenüber Essigsäure, die von Anfang an vorhanden war, während sie gegen im Verlaufe der Gärung entstehende Säure viel weniger empfindlich sind. Versuche, das Oxydationsvermögen von Essigbakterien durch Züchtung bei Gegenwart von Ferro- und Manganosalzen zu erhöhen, hatten nach F. Rothenbach[6]) keinen Erfolg. Derselbe Verf.[7]) gibt Vorschriften über die Fortzüchtung von Reinzuchtessigbakterien und ihre Übertragung in den

[1]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Distill. 23, 1021. — [2]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 9, 46. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 527 f. — [4]) Pharm. Centralhalle 47, 121 f. — [5]) Deutsche Essigind. 10, 89 f. — [6]) Ibid. 11, 53. — [7]) Ibid. 10, 162, 169.

Betrieb. Die auf Gelatine oder Agar gezüchteten Bakterien haben meist an Säure- und Hautbildungsvermögen gelitten und müssen diese wertvollen Eigenschaften durch allmähliche Gewöhnung wiedergewinnen. Die gegebenen Vorschriften beziehen sich sowohl auf das Orleansverfahren wie auf die Schnellessigfabrikation.

Bestandteile der Gärungsorganismen, Gärungsenzymchemie.

Die Zymasebildung in der Hefe und damit ihre Gärfähigkeit wird nach H. Pringsheim[1]) stark beeinflußt durch die chemische Konstitution der Hefestickstoffnahrung. Um gärfähige Hefe zu erhalten, muß man ihr Stickstoffkörper mit der Gruppe .NH.CH.CO zur Verfügung stellen. Fehlt diese Gruppe, so findet schwache Hefenvermehrung in der Zuckerlösung statt, ohne daß Gärung eintritt. A. Harden und W. J. Young[2]) berichten ausführlich, ohne wesentlich Neues zu bringen, über Versuche betreffend den Einfluß von gekochtem und filtriertem Hefesaft auf die Gärwirkung von Hefepreßsaft. Nach denselben Verff.[3]) erhöhen ebenso wie Phosphate auch Arsenate die Gärkraft des Hefepreßsaftes, sogar in noch höherem Maße. Allerdings hört die Vergärung früher auf als ohne Zusatz, die entwickelte Kohlensäuremenge ist aber erheblich größer.

T. Gromow[4]) zeigt, daß sehr hohe Zuckerkonzentrationen die Selbstverdauung von abgetöteten Hefezellen aufheben, ja vielleicht sogar die proteolytischen Enzyme zur Eiweißsynthese anregen.

Die Gegenwart von Emulsin in der Hefe[5]) wird durch L. Guignard[6]) bestätigt. Bäckerhefe und Hefe aus gärendem Holundersaft (Saccharomyces Pastorianus) waren imstande, Amygdalin zu spalten. Das System Peroxydase—Hydroperoxyd, das unter gewöhnlichen Verhältnissen Zucker nicht zu oxydieren vermag, bleibt nach A. Bach[7]) auch bei Gegenwart von Zymase ohne Einwirkung darauf. Aktive Peroxydase hemmt die alkoholische Gärung stark. Die Katalasewirkung von Dauerhefe geht bei der Gärung mit solcher Hefe rasch zurück, die Ursache hierfür scheint weniger die Autolyse der Dauerhefe wie vielmehr die Anhäufung der Gärungsprodukte zu sein.

W. F. Boos[8]) hat die bereits bekannte Mykonucleïnsäure aus Hefe nach abgeändertem Verfahren dargestellt und ihre Zu-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4048. — [2]) Proc. Royal Soc. 77, Serie B, 405; s. auch dieses Jahrb. XV, S. 403 (1905). — [3]) Proc. Chem. Soc. 22, 283. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, 87. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 404 (1905). — [6]) Bull. des Scienc. Pharm. 13, 75. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1664, 1669. — [8]) Arch. exper. Pathol. u. Pharm. 55, 16.

sammensetzung als der Formel $C_{36}H_{52}N_{14}O_{14} . 2 P_2O_5$ entsprechend ermittelt. Mitteilungen über Aschengehalt und -zusammensetzung einiger Heferassen (Rasse II, XII und einer Lufthefe) macht G. Heinzelmann[1]). Entfettete Essigsäurebazillen enthielten nach E. Alilaire[2]) 6,9 Proz. Stickstoff und 5,9 Proz. Asche, letztere fast zur Hälfte aus Phosphorsäure bestehend.

Gärungsverlauf.

Nach H. Schade[3]) soll Fruchtzucker in alkalischer Lösung unter geeigneten Versuchsbedingungen in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfallen: $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_4O + 2 H_2CO_2$. Letztere wird in saurer Lösung durch Rhodiummohr in Wasserstoff und Kohlensäure zerlegt, der Wasserstoff reduziert den Aldehyd zu Äthylalkohol, so daß damit die enzymfreie Zuckergärung durchgeführt wäre. Eine Nachprüfung dieser Angaben durch E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade[4]) hat ergeben, daß diese alkalische Zuckerzersetzung ein viel verwickelterer Vorgang ist, einmal entstehen neben Ameisensäure eine Anzahl nicht flüchtiger Säuren, wie Glykolsäure und Erythronsäure, andererseits entsteht Acetaldehyd überhaupt nicht oder höchstens spurenweise. Aus einer weiteren Arbeit von E. Buchner und J. Meisenheimer[5]) über die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung mögen folgende Befunde Erwähnung finden: Bernsteinsäure entsteht bei der zellenfreien Gärung nicht, dagegen reichliche Mengen Glycerin. Dieses scheint aus Zucker gebildet zu werden. Gegen die Annahme, daß es einer enzymatischen Fettspaltung entstammt, spricht der Umstand, daß freie höhere Fettsäuren in den Gärflüssigkeiten höchstens spurenweise aufzufinden sind. Erhebliche Mengen Zucker werden der Vergärung durch ein revertierendes Enzym im Preßsaft entzogen, das den Zucker in ein nicht reduzierendes Polysaccharid verwandelt. Fuselöl entsteht bei der zellenfreien Gärung höchstens spurenweise (s. weiter unten). In einer Studie über die chemische Dynamik der Alkoholgärung zeigt A. Slator[6]), daß der Betrag der Dextrosegärung proportional der Hefekonzentration und, außer in sehr verdünnten Lösungen, unabhängig von der Zuckerkonzentration ist. Der sehr beträchtliche Temperaturkoëffizient schwankt stark, er beträgt: $\frac{V_{15}}{V_5} = 5{,}6$, $\frac{V_{40}}{V_{30}} = 1{,}6$.

Die Umwandlung der Aminosäuren in Alkohole (Fuselöle) durch Hefe hängt nach F. Ehrlich[7]) mit dem Eiweißaufbau

---

[1]) Jahrb. d. Vereins d. Spirit.-Fabrik. **6**, 21. — [2]) Compt. rend. **143**, 176. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 1. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4217. — [5]) Ibid., S. 3201. — [6]) Proc. Chem. Soc. **21**, 304. — [7]) Biochem. Zeitschr. **2**, 52; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4072.

in der Hefe zusammen, das abgespaltene Ammoniak wird von der Hefe aufgenommen. Demgemäß setzt die Zugabe von Ammoniakstickstoff zu der gärenden Flüssigkeit die Fuselölbildung herab. Die Umwandlung der Aminosäuren geschieht nur durch lebende Hefe, nicht durch Preßsaft oder Dauerhefe. Die letztere Beobachtung bestätigt eine Arbeit von H. Pringsheim [1]). Die Einwirkung der Hefe auf Aminosäuren kann nach F. Ehrlich [2]) zur Spaltung racemischer Aminosäuren und Gewinnung von optisch-aktiven Aminosäuren benutzt werden. Unter geeigneten Bedingungen wird aus dem Racemat nur die eine optisch-aktive Modifikation in Alkohol verwandelt, die andere kann nach Beendigung der Gärung aus der Flüssigkeit isoliert werden. H. Will und H. Wanderscheck [3]) bringen neue Beiträge zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe. Zur Untersuchung gelangten Bierhefen, eine Weinhefe und wilde Hefen. Die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs wird durch Hefenart und -Rasse und Zusammensetzung der Würze beeinflußt. Die eigentliche Quelle des Schwefelwasserstoffs ist noch nicht sicher; Peptonzusatz vermindert die Bildung. In mineralischen Nährsalzlösungen mit Zucker und Asparagin findet eine viel stärkere Entwickelung statt wie in gehopften Würzen. Schwefelzusatz erhöht die Bildung.

Eine zusammenfassende Veröffentlichung über die enzymatische Essigsäuregärung bringen E. Buchner und R. Gaunt [4]).

Technisches.

Die Bestimmung des Endvergärungsgrades von Würzen und Bieren läßt sich nach F. Schoenfeld [5]) innerhalb 24 Stunden durchführen, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit 10 Proz. Hefe anstellt und die Gärung im Thermostaten bei 25° verlaufen läßt. Zur Bereitung von Weißbier hat sich O. Franke [6]) ein Verfahren patentieren lassen, darin bestehend, daß in der Maische oder Würze durch Milchsäurebakterien zunächst eine Milchsäuregärung eingeleitet wird. Ist der gewünschte Säuerungsgrad erreicht, so werden die Bakterien durch Pasteurisieren oder Kochen abgetötet und die sterile Würze mit Reinhefe zur Gärung angestellt. M. Lorenz [7]) will eine Zymasewürze gewinnen, indem er Hefe statt mit Sand mit trockenen Drogen, Wacholderbeeren, Waldmeisterkraut oder dgl., zerreibt. Das Präparat soll in erster Linie pharmazeutische Verwendung finden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3713. — [2]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuck.-Ind. **56**, 840. — [3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **29**, 73, 89. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. **349**, 140. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei **23**, 489. — [6]) Ibid., S. 384. — [7]) D. R.-P. 176347.

Im Betriebe der Preßhefefabrikation degenerierte (flockig und gärschwach gewordene) Hefe kann nach H. Lange[1]) regeneriert werden durch sachgemäße Umgärung; nicht zu geringer Säuregrad der Würze und niedrige Gärtemperatur lassen wieder Staubhefe mit hoher Triebkraft erzielen. Die Unterschiede in der Triebkraft von Bier- und Preßhefe bei höherer Temperatur[2]) werden nach demselben Verfasser[3]) noch viel augenfälliger, wenn der Gärflüssigkeit Reizstoffe, wie Ammonphosphat, Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Asparagin, in geeigneten Mengen zugesetzt werden. K. Kruis[4]) benutzt zur Erzeugung von gärkräftiger Preßhefe in Reinzucht ein sterilisiertes Gemisch von stärkefreiem Kartoffelsaft mit Rübensaft. Vor der Sterilisierung wird das Gemisch, dem noch geeignete Nährstoffe zugesetzt werden können, mit Schwefelsäure angesäuert. G. Köck[5]) beschreibt einen neuen Hefetriebkraftbestimmungsapparat, bei dem die Triebkraft an der Drucksteigerung im Gärgefäß gemessen wird.

Ein haltbares Trockenfutter aus Hefe erhält man nach einem Patent der Wissenschaftl. Station für Brauerei, München[6]), wenn Hefe kurze Zeit der Einwirkung von etwas Kochsalz ausgesetzt wird, dann auf 75° erhitzt, mit anderen als Futtermittel geeigneten Abfallstoffen, Malzkeimen, Trebern usw., gemischt und nach Zusatz von kurzgeschnittenem Stroh getrocknet wird. Ph. Schidrowitz und F. Kaye[7]) schlagen vor, die Abfallhefe durch trockene Destillation zu verwerten. Die Produkte sind ammoniakreiches Wasser, ein dem Knochenteer ähnlicher Teer und ein an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff reicher Koks.

IV. Gärungserzeugnisse.

Bier.

C. Bleisch und K. Runck[8]) haben über die Ursachen des Nachdunkelns der hellen Biere gearbeitet. Von besonderer Bedeutung hierfür ist die Zusammensetzung des Wassers, Calciumcarbonat befördert besonders stark die Nachfärbung. Von den Bierbestandteilen ist namentlich der Hopfen von Bedeutung, je blasser derselbe ist, desto geringer ist die Zufärbung. Große Pfannen mit tiefen Würzeschichten, ebenso Lüftung erhöhen die Zufärbung.

---

[1]) Brennerei-Ztg. 1906, S. 3907. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 413 (1905). — — [3]) Brennerei-Ztg. 1906, S. 4028, 4035. — [4]) D. R.-P. 173 231. — [5]) Zeitschr. f. landw. Versuchsw. i. Österr. 9, 801. — [6]) D. R.-P. 174 864. — [7]) Journ. of the Inst. of Brew. 1906, p. 450. — [8]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 29, 277.

Die Stickstoffsubstanzen in Pilsener Bier mit 39,96 g Trockensubstanz in 1 Liter verteilen sich nach O. Miškovsky[1]) wie folgt: Eiweißstoff nach Rümpler 1,175 g, nach Stutzer 0,700 g, Cholin 0,078 g, Betaïn 0,033 g, Arginin 0,005 g, Histidin 0,002 g.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über Einfluß der Metalle auf fertiges Bier (Metalltrübungen) haben L. Nathan und A. Schmidt[2]) folgende Schädlichkeitsreihenfolge der Metalle, mit dem schädlichsten Metall beginnend, aufgestellt: Zinn, Zinn + Aluminium, Zinn + Kupfer, Eisen, Zinn + Zink, Nickelstahl, Zink, Eisen + Kupfer, Nickel, nickelplattierter Flußstahl, Weißblech (? die Ref.), Zinn + Blei, Zink + Kupfer, Nickel + Kupfer.

P. Mumme[3]) gibt eine Analyse von Danziger Jopenbier, dasselbe enthielt 3,52 Proz. Alkohol, 45,4 Proz. wirklichen Extrakt, der wirkliche Vergärungsgrad betrug nur 9,81 Proz. Vorschriften zu einer etwas modifizierten Bieranalyse gibt H. Stadlinger[4]). Er destilliert 75 ccm Bier, fängt 50 ccm Alkoholdestillat auf und verdünnt den Rückstand zur Extraktbestimmung ebenfalls auf 50 ccm. Die erhaltenen spezifischen Gewichte werden mit Hilfe von Tabellen in Extrakt- und Alkoholgehalt in 100 ccm Bier umgerechnet, unter Zuhilfenahme des spezifischen Gewichtes des Bieres lassen sie sich weiter in Gewichtsprozente umrechnen. O. Reinke und A. Wiebold[5]) wollen zur Kohlensäurebestimmung im Bier die ausgetriebene Kohlensäure volumetrisch bestimmen.

Gebr. Fuchs[6]) stellen alkoholfreies Bier her, indem sie Malzschrot mit Hopfen in heißem Wasser einmaischen und die Würze längere Zeit kochen. Nach entsprechender Abkühlung wird mit Malzmehl verzuckert, abgeläutert, mit Kohlensäure imprägniert und pasteurisiert.

Alkohol.

Zur Erzielung fuselölarmer oder fuselölfreier vergorener Flüssigkeiten behandelt A. Koch[7]) die Gärflüssigkeiten während der Gärung unter Einleiten von Sauerstoff mit Influenzelektrizität. Das auftretende Ozon soll die Gärtätigkeit nicht schädigen, weiter aber Stoffe bilden, die sonst erst durch lange Lagerung entstehen. Chr. A. Petersen-Schepelern und C. W. Schwanenflügel[8]) wollen die im Rohspiritus aus Lüftungswürzen enthaltenen unangenehm riechenden Stoffe durch gleichzeitige Behandlung dieses Spiritus mit Holzkohle und Wasserstoffsuperoxyd entfernen.

O. Pampe[9]) ist ein Verfahren und Einrichtung zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckes innerhalb der Kühlschlangen

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 29, 309. — [2]) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde 16, II, 482. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 23, 13. — [4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 29, 624. — [5]) Chem.-Ztg. 30, 1261. — [6]) D. R.-P. 167491. — [7]) D. R.-P. 170167. — [8]) D. R.-P. 170121. — [9]) D. R.-P. 173515.

der Dephlegmatoren und zur Ausscheidung der leichtflüchtigen Nebenprodukte der Alkoholgärung patentiert worden.

Nach D. R.-P. 175 780 wird vollkommen wasserfreier Alkohol durch Behandeln hochkonzentrierten Alkohols mit Calciumspänen erhalten. Die aus verunreinigendem Calciumnitrid stammenden Spuren Ammoniak werden dem Alkohol durch Behandeln mit Säuren oder sauer wirkenden Salzen entzogen, z. B., indem bei der Destillation die Dämpfe über gebrannten Alaun geleitet werden.

F. Karaseff[1]) will ein zur Spiritusdenaturierung geeignetes Ketonöl darstellen, indem er Brennereimaischen bei Gegenwart von Calciumcarbonat einer sauren Gärung überläßt und die erhaltenen Kalksalze der trockenen Destillation unterwirft.

Alkohol ohne Gärung wollen Jonas, Desmonts und Deglatigny[2]) erzeugen, indem sie Acetylen von Quecksilbersalzen in wässeriger Lösung absorbieren lassen. Die Acetylen-Quecksilberverbindungen sollen beim Kochen Acetaldehyd geben, der mittels Alkaliamalgam zu Äthylalkohol reduziert wird. Über den Preis solchen synthetischen Alkohols verraten die Erfinder nichts.

Essig.

Es ist nach F. Rothenbach[3]) verfehlt, den Glyceringehalt zur Grundlage der Beurteilung von Weinessig zu machen, da Versuche zeigen, daß ein Teil des Glycerins bei der Gärung verschwindet. Auch A. Jonscher[4]) ist der Meinung, daß die chemischen Daten einer Weinessiguntersuchung keine sichere Beurteilung zulassen. E. Schmidt[5]) will Gärungsessig von Essigessenz dadurch unterscheiden, daß er den betreffenden Essig mit Natronlauge alkalisch macht, mit Amylalkohol ausschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren den Rückstand mit Wasser aufnimmt, mit Schwefelsäure ansäuert und Jodjodkalium zugibt. Trübung oder Niederschlag zeigt Gärungsessig an, die Reaktion wird, wie es scheint, von Stoffwechselprodukten der Bakterien verursacht. Die Methode hat verzweifelt viel Ähnlichkeit mit einer von Parow[6]) angegebenen.

---

[1]) D. R.-P. 175 078. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 29, 303. — [3]) Deutsche Essigind. 11, 54. — [4]) Zeitschr f. öffentl. Chem. 11, 467. — [5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 11, 386. — [6]) Dieses Jahrb. XII, S. 361 (1902); Deutsche Essigind. 6, 49.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachse.

Während der Drucklegung der folgenden Zeilen erreichte uns die Trauernachricht, daß der Altmeister Berthelot der chemischen Welt durch den Tod entrissen worden ist. Die außerordentlich vielseitigen Arbeiten dieses rastlosen Forschers, welche die jüngeren Chemiker mit ehrfurchtsvollem Staunen erfüllen, können hier nicht einmal gestreift werden. An dieser Stelle muß Berthelots als des hervorragendsten Nachfolgers eines Chevreul gedacht werden. Durch Berthelots Synthese der Triglyceride aus Fettsäuren und Glycerin erhielten die grundlegenden Arbeiten seines Vorgängers über die Konstitution der Fette ihre endgültige Bestätigung. Da Berthelot auch die von der Theorie verlangten Monoglyceride und Diglyceride aus ihren Komponenten aufzubauen gelehrt hatte, so darf man ihn wohl auch als den indirekten Begründer der modernen Anschauungsweise ansehen, welche die Hydrolyse der Fette als eine stufenartige Reaktion anspricht.

Literatur. Études sur la Constitution des Savons du Commerce dans ses rapports avec la fabrication, par Fr. Merklen. Marseille 1906. Hier liegt eine von wahrem technischen Geiste durchdrungene Arbeit über ein Gebiet vor, das wohl in einzelnen Seifenfabriken Englands und Frankreichs schon seit Jahren bearbeitet worden, über das aber aus leicht begreiflichen Gründen nichts veröffentlicht worden ist. Ausgerüstet mit der Kenntnis der neueren physikalisch-chemischen Anschauungen, greift der Verfasser mit Erfolg die bisher angenommene Ansicht an, daß die Seifen eine Art von kristallinischen Verbindungen darstellen („Fluß" der Kernseifen), deren Wassergehalt vom Berichterstatter sogar als „Konstitutionswasser"[1]) hingestellt worden war, da es dem Berichterstatter in vielen mit hunderten von Tonnen Seife angestellten Versuchsreihen nie gelungen war, im Seifenkessel eine Seife

---

[1]) Chem. Technol. d. Öle usw. 2, 674.

von höherem Fettsäuregehalt als 63 bis 64 Proz. und demnach geringeren Wassergehalt als etwa 30 Proz. zu erhalten. Merklen weist an der Hand einer großen Anzahl detaillierter Versuche nach, daß die Handelsseife eine Verbindung darstellt, welche als das Resultat von Lösungsphänomenen eines Colloids angesehen werden muß. Kurz gesagt, der Verfasser zeigt, daß die Zusammensetzung einer Handelsseife — „Kern"seife — von der Beschaffenheit der wässerigen Lösung, mit der sie sich beim Fertigkochen im Gleichgewicht befindet, abhängt. In diesem Momente haben die Natriumsalze der Fettsäuren das Maximum an Wasser aufgenommen und enthalten das Minimum von anorganischen Salzen (einschließlich Ätznatrons). Das aufgenommene Wasser ist aber nicht als mit den Salzen der Fettsäuren in irgend einer chemischen Verbindung stehend, sondern nur als von ihnen absorbiert anzusehen. Da das Gleichgewicht von der Konzentration der Salzlösungen abhängt, so muß die absorbierte Menge Wasser — unter anderem — eine Funktion der Temperatur sein, was die im zweiten Teile des Buches beschriebenen Versuche tatsächlich beweisen. Das Studium dieser Arbeit sei angelegentlichst empfohlen, denn sie erhebt die noch so vielfach als Handwerk angesehene Seifenfabrikation in den Rang einer wissenschaftlich gut begründeten Industrie, in der die Phasenregel und die neuesten Ansichten über die Chemie der Colloide als Leitsterne dienen werden (vgl. auch weiter unten Leimdörfer unter „Technische Produkte"). Eine deutsche Übersetzung, die demnächst erscheinen wird, dürfte zur Erleichterung des Studiums dieses Werkes wesentlich beitragen.

Technologie et Analyse Chimiques des Huiles, Graisses, et Cires par le Dr. J. Lewkowitsch. Traduit de la troisième Édition anglaise specialement revue et augmentée par l'Auteur par E. Bontoux, Tome I, H. Dunod et E. Pinat, Paris 1906. Wie der Titel angibt, liegt hier der erste Band einer neu durchgesehenen und erweiterten Ausgabe des englischen Werkes vor. So ist z. B. der Abschnitt über die optische Aktivität der Fette umgearbeitet worden. Ferner ist das Kapitel „Flüchtige Fettsäuren" durch bisher unveröffentlichte Versuchsdaten des Autors bereichert worden, u. a. m.

Contribution à l'Étude de la Saponification des Corps Gras par Maurice Nicloux. Paris 1906. Die Schrift enthält eine klar geschriebene, übersichtliche Zusammenstellung der Arbeiten des Verfassers über die fermentative Fetthydrolyse. Diese sind bereits (dieses Jahrb. XIV, S. 430) besprochen worden. Neu hinzugekommen ist eine ausgedehnte Reihe von Versuchen über den vorteilhaften Ersatz der verdünnten Säure oder eines sauren Salzes durch die Lösung eines neutralen Salzes oder eines Gemisches neutraler Salze (vgl. auch „Technische Produkte").

Technologie der Fette und Öle. G. Hefter. Springer, Berlin 1906. Dieses Werk steckt sich das Ziel, die chemische und mechanische Technologie der Fette und Öle — unter Ausschluß der Analyse — in ausführlicher Weise zu behandeln und ist dementsprechend auf vier starke Bände angelegt. Der erste vorliegende Band bespricht nach einer allgemeinen Einleitung (die nicht mehr auf der Höhe der Zeit steht) die Gewinnung der Fette und Öle und deren Raffinierung in recht eingehender Weise und erläutert sie durch zahlreiche Illustrationen. Der Verfasser, der aus eigener Fabrikserfahrung schöpft, hat mit großem Fleiße recht viel zusammengetragen, manchmal so viel, daß sich die Meisterschaft nicht gerade in der Beschränkung zeigt. Der Inhalt der einzelnen Kapitel ist ungleich im Werte. Es läßt sich deutlich erkennen, wo der Verfasser zu Hause ist und wiederum, wo er sich auf die zweite Hand verläßt und ein eigenes Urteil abzugeben nicht in der Lage ist. Das Werk wird sich jedoch sicherlich dem in den Fabriken der Fettindustrien beschäftigten Chemiker als ein nützliches Hilfs- und Nachschlagebuch er-

weisen. Es kann daher dem technischen Chemiker angelegentlich empfohlen werden.

Allgemeines.

In einer vierten Abhandlung (vgl. dieses Jahrb. XV, S. 419) hat Kremann[1]) auf physiko-chemischem Wege den Beweis erbracht, daß die Verseifung der Triglyceride eine bimolekulare Reaktion ist, und somit den von Lewkowitsch auf rein chemischem Wege gelieferten Beweis für den stufenartigen Verlauf der Verseifung der Fette in willkommener Weise ergänzt. Damit kann man nun die Akten als geschlossen ansehen, und es sei nur erwähnt, daß Lewkowitsch[2]) einen Versuch Marcussons[3]), die bereits früher widerlegten Einwände Balbianos[4]) und Fantos[5]) wieder aufzuwärmen, als auf einem Denkfehler und unbewiesenen Annahmen beruhend, zurückgewiesen hat. — C. Neuberg[6]) gibt kurz an, daß er aus hexabromiertem synthetischen Trioleïn mittels vegetabilischer Lipase rechtsdrehende freie Dibromstearinsäure und ein rechtsdrehendes Dibromstearinsäureglycerid erhalten habe. Man wird den Einzelheiten des Versuches mit Spannung entgegensehen können. — Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß es P. Meyer[7]) gelungen ist, das natürliche rechtsdrehende Lecithin — das als gemischtes Glycerid anzusehen ist — durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung unter Druck in racemisches Lecithin überzuführen, und aus letzterem durch Spaltung mittels Steapsin das linksdrehende Lecithin zu erhalten. Diese Arbeiten scheinen das vom Berichterstatter bereits vor einiger Zeit angedeutete Problem (dieses Jahrb. XIV, S. 433) der Lösung näher zu rücken, nämlich optisch-aktive gemischte Glyceride aufzufinden, deren Drehungsvermögen nicht der Konstitution der Fettsäuren selbst zuzuschreiben ist.

Bereits vor einiger Zeit hatte es der Berichterstatter als wahrscheinlich hingestellt[8]), daß der chemische Umsatz, ausgedrückt durch die Gleichung

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,H.OC_2H_5 = C_3H_5(OH)_3 + 3\,R.OC_2H_5,$$

unter dem Einflusse eines geeigneten Katalysators ausführbar sein würde; war es ja doch seit langer Zeit bekannt, daß geringe Mengen von Ätzalkalien in alkoholischer Lösung imstande waren, verhältnismäßig große Mengen von Glyceriden in Äthylester der Fettsäuren überzuführen. Für die praktische Hydrolyse waren allerdings Ätzalkalien ungeeignet, da infolge einer sekundären Reaktion eine dem

---

[1]) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien, Juni 1906, S. 607. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 4095. — [3]) Ibid., S. 3466. — [4]) Dieses Jahrb. XII, S. 362 (1902). — [5]) Ibid. XIV, S. 429 (1904); XV, S. 419 (1905). — [6]) Biochem. Zeitschr. 1906, S. 369. — [7]) Ibid., S. 39. — [8]) Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 56; Science 1904, p. 805.

angewandten Alkali entsprechende Menge der Äthylester unter Bildung von Seife weiter hydrolysiert wurde. Einen geeigneteren Katalysator fand Lewkowitsch (dieses Jahrb. XII, S. 364) in der Salzsäure; die angestellten Versuche ergaben jedoch nur eine bis zu 75 Proz. des theoretisch möglichen gehende Hydrolyse. Als Grund des Stillstandes der Reaktion wurde die Tatsache angesehen, daß es bei der angewandten Versuchsanordnung nicht möglich war, ein homogenes Gemisch, also eine vollkommene Emulsion [1]), zu erzielen. Dies erreicht Haller [2]) durch Anwendung einer (methyl-, äthyl- usw.) alkoholischen Lösung von gasförmiger (trockener) Chlorwasserstoffsäure. Hallers Verseifungsmethode besteht im Erwärmen eines Gemisches von 1 Teil Glycerid mit 2 Teilen einer 1 bis 2 Proz. Chlorwasserstoffsäure enthaltenden alkoholischen Lösung, bis ein homogenes Gemisch erzielt wird. (Auch Phenolsulfosäure wurde als geeigneter Katalysator befunden.) Durch Waschen mit Wasser oder Kochsalzlösung erhält man eine untere Schicht, welche das gebildete Glycerin enthält und eine obere Schicht, die aus den Alkylestern der Fettsäuren besteht. Für diese Methode schlägt Haller den Namen „Alkoholyse“ vor. Je nachdem man Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol usw. verwendet, würde dann nach Hallers Vorschlag [3]) von einer „Methanolyse“ oder „Äthanolyse“, „Propanolyse“ usw. zu sprechen sein. Glyceride, welche niedrige Fettsäuren enthalten, also Butterfett und Kokosnußöl sowie auch Ricinusöl, werden auf diese Weise rasch und fast vollständig hydrolysiert. Bei anderen Ölen und Fetten, besonders bei trocknenden Ölen, muß die Operation mehrmals wiederholt werden. Man hilft sich in den letztgenannten Fällen, indem man das Öl zuvor in Äther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff löst und diese Lösung mit alkoholischer Salzsäure behandelt.

In einer Fortsetzung seiner bereits an dieser Stelle (dieses Jahrb. XIV, S. 430) erwähnten Studien über die fermentative Hydrolyse der Fette glaubt Fokin [4]) den allgemeinen Satz aussprechen zu dürfen, daß alle Pflanzen, welche fetthydrolysierende Fermente enthalten, giftig seien, während sich das Gegenteil nicht behaupten ließe. Diesem Satze wird man jedoch kaum zustimmen können, da es eher als wahrscheinlich anzusehen ist, daß alle Samen, in denen Fett zur Ernährung des Embryo aufgespeichert ist, ein Enzym enthalten, welches den Reservestoff zur Zeit der Keimung hydrolysiert. Auch hat Zellner [5]) in einer Anzahl höherer Pilze, die nicht durchgehends giftig sind, fetthydrolysierende Enzyme nachgewiesen. — Kanitz [6]) gibt an, durch Ausziehen von Rinds- und

[1]) Vgl. Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 45. — [2]) Compt. rend. **143**, 657 (1906). — [3]) Ibid., S. 803 (1906). — [4]) Chem. Revue 1906, S. 130, 163, 192, 219, 238. — [5]) Monatsh. f. Chem. **27**, 281, 295 (1906). — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **46**, 482 (1905).

Schweinepankreasdrüsen mittels Glycerin ein Steapsinpräparat erhalten zu haben, mit welchem er Olivenöl in etwa 6 Stunden ebensoweit hydrolysierte, wie früher Lewkowitsch[1]) mit einem Steapsinpräparate, welches McLeod durch Ausziehen mit Wasser bereitet hatte, in etwa der gleichen Anzahl von Tagen. Aber auch Kanitz' Arbeit bestätigt die Erfahrung, daß Lipasen tierischen Ursprunges infolge ihrer trägen Wirksamkeit geringe Möglichkeit bieten, den Verlauf der fermentativen Hydrolyse zu studieren. — A. E. Taylor[2]) findet, daß im Ricinussamen außer Lipase noch die Fermente, Amylase, Invertase, Maltase und ein Endotrypsin vorhanden sind. Die Lipase kann wohl von den außerdem anwesenden anderen Fermenten und Proteïnen befreit werden, doch ist es nicht ratsam, dies durchzuführen, da sie dadurch an Wirksamkeit Einbuße erleidet. Im trockenen Zustande kann das Ferment, ohne Schaden zu leiden, auf 100° erhitzt werden (was schon Nicloux beobachtet hatte). In Widerlegung der gegenteiligen Angabe Connsteins, Hoyers und Wartenbergs[3]) findet Taylor, daß Triacetin sehr leicht durch Lipase hydrolysiert wird.

Taylor unterzieht auch die umgekehrte Reaktion, d. h. die Bildung von Triglycerid aus Fettsäure und Glycerin einer Betrachtung. Er bestätigt Pottevins[4]) Synthese des Trioleïns, erhielt aber negative Resultate beim Palmitin und Stearin. Solche negative Resultate, wie sie der Berichterstatter mit Steapsin[5]), Fokin mit Ricinussamen u. a. m. erhalten hatten, sind jedoch leicht zu verstehen, wenn man sich den ungeheuren Unterschied vergegenwärtigt, der in bezug auf Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Versuchen in vitro und in vivo obwalten muß, wie Taylor in seiner recht interessanten, allerdings in das Gebiet der Biologie gehörenden Erörterung auseinandersetzt.

Systematik. — Neue Öle und Fette. — Bestandteile der Öle, Fette und Wachse.

Durch die Einwirkung von Ozon auf die Glyceride ungesättigter Fettsäuren, sowie auf die ungesättigten Fettsäuren selbst wird die neue Klasse der Ozonide der Fette und Fettsäuren erhalten, um deren Studium sich Molinari und seine Mitarbeiter Soncini[6]) und Fenaroli[7]) einerseits und Harries[8]) und seine Mitarbeiter

---

[1]) Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 53. — [2]) Journ. of biol. Chem. 1906, II, S. 89. — [3]) Auch Fokin hat gezeigt, daß die diesbezügliche Angabe Connsteins, Hoyer u. Wartenbergs falsch sei. — [4]) Dieses Jahrb. XIV, S. 432 (1904). — [5]) Ibid. XIII, S. 404 (1903). — [6]) Annuario della Soc. Chimica di Milano 1903, IX, p. 507; 1905, XI, p. 80; 1906, XII, fascie I u. II; III u. IV. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 2735. — [7]) Gazz. Chim. 36, II, 292. — [8]) Annalen 343, 311.

Thieme und Türk[1]) andererseits verdient gemacht haben. Die italienischen Forscher zeigen, daß die ungesättigten Verbindungen an jeder ihrer Doppelbindungen quantitativ eine Molekel Ozon absorbieren, genau so wie an einer Doppelbindung eine Molekel Jod aufgenommen wird. Die Gewichtszunahme gibt die Menge Ozon an, die ein Öl aufnimmt (tatsächlich kann diese Methode zur Ozonbestimmung dienen), und es wird vorgeschlagen, diese Menge „Ozonzahl" zu benennen. Diese Ozonzahlen korrespondieren völlig mit den Jodzahlen in der Weise, daß jeder Molekel absorbierten Jods eine Molekel Ozon entspricht. So zeigt denn auch Fenaroli, daß die aus den Jodzahlen berechneten Ozonzahlen des Olivenöles (15,9), Maisöles (21,6), Leinöles (33,5) und Ricinusöles (16,3) ganz ausgezeichnet mit den tatsächlich absorbierten Ozonmengen übereinstimmen, wozu der Berichterstatter bemerken möchte, daß an eine Verdrängung der praktischen Jodzahlbestimmung durch die Bestimmung der „Ozonzahl" in der Fettanalyse allerdings vorläufig nicht zu denken ist. Die Erklärung, welche Molinari und Soncini für die Bildung und die Zersetzung des Ölsäureozonides angeben, wird von Harries und seinen Mitarbeitern angefochten. Sie zeigen, daß das Ölsäureozonid $C_{18}H_{34}O_5$ nicht das erste Einwirkungsprodukt ist, sondern daß Ölsäure beim Behandeln mit ozonisiertem Sauerstoff vier Atome Sauerstoff aufnimmt. Drei Atome verhalten sich wie eine Molekel Ozon, während das vierte Sauerstoffatom eine andere Funktion besitzt. Dieses erste Produkt nennt Harries Ölsäureozonidperoxyd (dickflüssiges Ölsäureozonid). Es hat die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7CH\text{——}CH(CH_2)_7CO_3H. \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O{=}O{=}O \end{array}$$

Beim Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat geht dieses Perozonid unter Verlust eines Atoms Sauerstoff in das normale Ozonid

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH\text{——}CH(CH_2)_7COOH \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad O{=}O{=}O \end{array}$$

über, welches Molinari und Soncini unter ihren eigenen Arbeitsbedingungen sofort erhalten hatten. Durch Erhitzen mit Wasser gehen beide Ozonide fast quantitativ einerseits in Nonylaldehyd und Nonylsäure und andererseits in den Halbaldehyd der Azelaïnsäure und Azelaïnsäure über. Hierbei tritt keine Gasentwickelung auf und es läßt sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Wird jedoch Alkali verwendet, so entsteht Natriumsuperoxyd, welches die gebildeten Aldehyde oxydiert und somit wieder in Ätznatron zurück-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 3728, 3732.

geführt wird. Dieses Ätznatron führt dann noch unveränderten Aldehyd in Kondensationsprodukte über, welch letztere sich in Molinaris Versuchen, der mit Alkali arbeitete, bildeten. Die oben genannten Spaltungsprodukte zeigen in willkommener Weise, daß die von Baruch für die Ölsäure gegebene Konstitutionsformel

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

volle Berechtigung hat. — Ebenso wie die Ölsäure verhält sich auch Elaïdinsäure (Harries und Thieme[1]).

Einen Beitrag zu den neueren Arbeiten über die Reduktion der Ölsäure durch den elektrischen Strom bringt Fokin[2]). Die Reduktion tritt ein bei Anwesenheit folgender Metalle als Kathoden: Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Osmium, Nickel, Kobalt und Kupfer. Die besten Resultate liefert 1. die Elektrolyse, 2. reduzierende Körper im gas- und dampfförmigen Zustande. Es folgen in Abstufungen in bezug auf Ausbeute 3. galvanische Paare und 4. Metallhydride. Die Reduktion wird in allen Fällen von Fokin auf Wirkung des occludierten Wasserstoffs zurückgeführt. Der Nachweis der Bildung eines Reduktionsproduktes — also der Stearinsäure — wird ausschließlich durch die Erhöhung des Erstarrungspunktes bewiesen. Vor einigen Jahren angestellte Versuche des Berichterstatters, die sich mit Reaktion 2 befaßten, zeigten, daß schon eine geringe Menge gebildeter Seife den Schmelzpunkt stark beeinflußte. Obwohl Fokin ausdrücklich erwähnt, daß ihm die Nickelseife Schwierigkeiten verursacht hätte, er also diese mögliche Quelle eines Irrtums genau kannte, erscheint doch Vorsicht geboten, bis die Isolierung der Stearinsäure in der Substanz erfolgt ist.

In einer noch nicht abgeschlossenen Studie über die rechtsdrehende Ricinolsäure zeigt Grün[3]) zunächst, daß die von Benedikt und Ulzer im Türkischrotöl aufgefundene Di(hydr)oxystearinsäure nicht ein Kunstprodukt, sondern die im Ricinusöl natürlich vorkommende Säure ist und weiterhin, daß die von Juillard bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure neben anderen Verbindungen[4]) erhaltene Di(hydr)oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 66 bis 68° ein Gemenge mehrerer Isomeren ist, das sich durch fraktionierte Kristallisation in zwei optisch-inaktive Isomere vom Schmelzpunkt 69,5 und 108°, eine optisch-aktive Säure vom Schmelzpunkt 90°, und eine weitere in geringer Menge vorkommende inaktive Säure vom Schmelzpunkt 120° zerlegen ließ. Die Säuren, deren Schmelzpunkte bei 69,5 und 90° liegen, haben die Konstitution einer 9,12-Di(hydr)oxystearinsäure; die inaktive Säure vom

[1]) Liebigs Ann. 343, 356 (1905). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 749 (1906). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 440. — [4]) Chem. Technol. u. Analyse 1, 130.

Schmelzpunkt 69,5° ist daher als Racemat anzusehen. Die optisch-aktive Säure vom Schmelpunkt 90° geht beim längeren Aufbewahren ihrer alkoholischen Lösung oder rascher durch Erhitzen der Lösung auf 130 bis 140° in das Racemat vom Schmelzpunkt 69,5° über.

Im Laufe des Berichtsjahres sind die folgenden neuen Öle und Fette beschrieben worden, die in systematischer Ordnung aufgeführt werden mögen.

Vegetabilische Öle.

Trocknende Öle. Kreuzdornöl (Purgierwegdornöl) von *Rhamnus Cathartica L.*, Jodzahl 155 (Krassowski[1]). Vogelbeerenöl von *Sorbus aucuparia*, Jodzahl 128,5 (L. van Itallie und C. H. Niewland[2]). Leinkrautöl von *Linaria reticulata*, Jodzahl 140 (Fokin[3]). Sandbeerenöl von *Arbutus Unedo*, Jodzahl 147,8 (G. Sani[4]). Schöllkrautöl von *Chelidonium majus*, Jodzahl 127,3 (Fokin[3]).

Halbtrocknende Öle. Mucunaöl von *Mucuna capitata*, Jodzahl 103,9 (van den Driessen-Mareeuw[5]).

Nichttrocknende Öle. Owalaöl von *Pentaclethra macrophylla*, Jodzahl 99,3 (Wedemeyer[6]). Java Olivenöl von *Sterculia foetida*, Jodzahl 76,6. Der Berichterstatter möchte hierfür den weniger irreführenden Namen Sterculiaöl vorschlagen. Dieses Öl besitzt das eigentümliche Verhalten, sich beim Erhitzen zu polymerisieren (Wedemeyer[7]). Sapindus Raraköl, Jodzahl 65 (O. May[8]).

Animalische Öle.

Chrysalidenöl (Lewkowitsch[9]). Dieses ist das erste aus Insekten gewonnene Öl (Jodzahl 117,8). Wie bei allen bisher untersuchten Ölen und Fetten tierischen Ursprunges ist im Unverseifbaren Cholesterin enthalten[10]).

Vegetabilische Fette.

Niamfett von *Lophira alata*, Jodzahl 68,4 (Imperial Institute). Njave-Butter (Njari-Öl) von *Mimusops Njave (Baillonella toxisperma* oder *Njave)*, eines zu den Sapotaceae gehörenden Baumes Westafrikas, der zu *Bassia Parkii*, welche die Sheabutter liefert, in naher Beziehung steht, Jodzahl 56,1 (Wedemeyer[11]).

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 144 (1905). — [2]) Arch. d. Pharm. 244, 164 (1906). — [3]) Chem. Revue 1906, S. 130. — [4]) Chem. Centralbl. 1906. I, S. 373. — [5]) Pharm. Weekblad 1906, No. 9. — [6]) Chem. Revue 1906, S. 210. — [7]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, XII, S. 210. — [8]) Arch. d. Pharm. 244, 25 (1906). — [9]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, XII, S. 659. — [10]) Ibid. 1907, XIII, S. 552. — [11]) Chem. Revue 1907, S. 35.

Im japanischen Heringsöle sowie im japanischen Sardinenöle und in einem Walfischöle hat Tsujimoto[1]) eine neue Fettsäure $C_{18}H_{28}O_2$ aufgefunden, der er den Namen Clupanodonsäure (von *Clupanodon melanosticta*) beilegt. Die Clupanodonsäure wurde aus ihrem Octobromide durch Reduktion mittels Zink und alkoholischer Salzsäure erhalten. Diese neue Säure absorbiert acht Atome Brom. Das Octobromid schmilzt nicht wie das Hexabromid der Linolensäure bei etwa 175° C, sondern schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei einer 200° übersteigenden Temperatur. Dieser bereits für die Analyse verwendete[2]) Unterschied findet somit eine befriedigende wissenschaftliche Erklärung.

Einige weitere neue Säuren wurden von Bull[3]) im Lebertran aufgefunden, und zwar Gadoleïnsäure, $C_{20}H_{38}O_2$, und eine ungesättigte Säure $C_{16}H_{30}O_2$, die Bull nicht benannt hat (und für die der Berichterstatter den Namen Palmitoölsäure vorschlägt). Letztere Säure liefert bei der Oxydation mit Permanganat Dihydroxypalmitinsäure. Es sei betont, daß Bull die Clupanodonsäure nicht angetroffen hat.

Von Wichtigkeit für die Chemie der Pflanzenfette ist die von Windaus und Hauth[4]) gemachte Beobachtung, daß das Calabarbohnenphytosterin Hesses aus etwa 80 Proz. Sitosterin[5]) und 20 Proz. eines neuen Alkohols — Stigmasterin — besteht. Stigmasterin, $C_{30}H_{48}O$ (oder $C_{30}H_{50}O$), schmilzt bei 170°, besitzt zwei Doppelbindungen und liefert daher ein Tetrabromid. Stigmasterinacetat schmilzt bei 141°. Windaus und Hauth haben bereits im Rüböle neben Phytosterin das Stigmasterin nachgewiesen und deuten auf die praktische Bedeutung hin, welche diese Tatsache für die Unterscheidung verschiedener Pflanzenöle möglicherweise haben könne. In dieser Hinsicht mag darauf hingewiesen werden, daß die Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Phytosterinacetate aus verschiedenen Pflanzen nicht allein auf der Reinheit der Präparate[6]), sondern auf Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung beruhen mag.

Jaeger[7]) hat eine ausführliche Studie über Fettsäureester des Cholesterins und Phytosterins veröffentlicht, worin gezeigt wird, daß die Ester des Cholesterins mehrere flüssige anisotrope Phasen besitzen. Aus der Schmelzpunktskurve von Gemischen von Cholesterinacetat und Phytosterinacetat folgt, daß bei der Schmelzpunktsbestimmung der aus einer Fettprobe isolierten Acetate mit Genauigkeit sich nur Zusätze bis zu 40 Proz. eines pflanzlichen Fettes

---

[1]) Journ. College of Engineering. Tokio 1906, 4, 1. — [2]) Chem. Technol. d. Öle usw. 2, 225. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 3574. — [4]) Ibid., S. 4381. — [5]) Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 159. — [6]) Ibid., S. 158. — [7]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de Belgique 25, 349 (1906).

erkennen lassen. Darüber hinaus verflacht sich die Schmelzpunktskurve zu einer horizontalen Linie. — Es sei jedoch hier zugefügt, daß es sich für die praktischen Zwecke der Fettanalyse nur um weit geringere Mengen als 40 Proz. Pflanzenfett in einem tierischen Fette handelt, da bei so hohen Zusätzen die Erkennung mittels einfacherer Methoden möglich ist.

Auf das merkwürdige Verhalten der Kristalle anderer Cholesterin- und Phytosterinester (Jaeger[1]) sowie auf die flüssigen Kristalle des Phytosterinpropionats[2]) (und auch des Aluminiumoleats[3]) kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Analytische Untersuchungsmethoden.

Als auf eine Erfolg versprechende Methode für die Trennung der unlöslichen Fettsäuren hatte der Berichterstatter[4]) auf die fraktionierte Destillation der Methylester und Äthylester hingewiesen. Versuche nach dieser Richtung sind von Haller sowie auch von Bull ausgeführt worden. Haller[5]) fraktioniert die mittels „Alkoholyse“ erhaltenen Methylester, und zwar bis zu einer Temperatur von 194° C (dem Siedepunkte des Methylesters der Caprylsäure) unter gewöhnlichem Luftdrucke, darüber hinaus im Vakuum. Bis zum Laurinsäureester hinauf geht die Trennung gut vor sich; die Ester der höheren Säuren — also Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure — halten jedoch stets Ölsäureester zurück. Letzterer läßt sich indes durch Auspressen der stark abgekühlten Ester der gesättigten Fettsäuren entfernen. So erhielten Haller und Youssoufian[5]) durch fraktionierte Destillation der Methylester des Kokosnußöles die Methylester der Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. So erhielt ferner Bull[6]) (der die Methylester aus den Glyceriden mittels Natriummethylat darstellt) aus Lofoten-Dorschlebertran die Methylester der Myristinsäure, eines Gemisches von Palmitinsäure und Palmitoölsäure (s. S. 402), eines Gemisches von Stearin- und Ölsäure, der Gadoleïnsäure (s. S. 402) und der Erucasäure (vgl. S. 406). Allerdings gehören diese Methoden noch nicht in das Bereich der chemisch-technischen Analyse; sie zeigen jedoch schon, daß eine qualitative Analyse der einzelnen Fettsäuren recht gut möglich ist.

Das Problem, geringe Mengen fremder Fette im Butterfette nachzuweisen, hat im Laufe des Berichtsjahres vielfache Bearbeitung gefunden. Über erfolglose Anläufe ist man jedoch nicht hinausgekommen. Die Hoffnungen, die man auf die Bestimmung der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren (nach den Methoden von

[1]) Chem. Weekblad 1907, I. — [2]) Wallerant, Compt. rend. 143, 605 (1906). — [3]) Ibid., S. 694. — [4]) Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 458. — [5]) Compt. rend. 173, 803 (1906). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 3570.

Polenske und von Müntz und Coudon[1]) gesetzt hatte, haben sich nicht erfüllt, denn eingehende Untersuchungen an verschiedentlichstem Material haben gezeigt, daß die Titrationszahl dieser Säuren nichts mehr als die Reichert(Meissl)sche Zahl selbst aussagt, ja sogar noch größeren natürlichen Schwankungen ausgesetzt ist als die Reichertsche Zahl, die sich bis jetzt immer noch als der unverrückbare Leitstern bei der Analyse des Butterfettes bewährt hat. Um so geringerer Wert ist der Pauschalbestimmung der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren beizumessen, da diese Säuren bei der Fütterung der Kühe mit Kokosnußkuchen in das Milchfett wandern, eine Tatsache, mit welcher der Analytiker ernstlich zu rechnen hat, seitdem infolge der Ausdehnung der Speisefettindustrie die Kokosnußkuchen sich einen wichtigen Platz in der Milchwirtschaft erobert haben. Der Nachweis von Kokosnußfett, das in betrügerischer Absicht der Butter zugesetzt wurde, bietet jedoch dem Analytiker, der sich nicht mit „Schnellmethoden" zufrieden gibt, keine Schwierigkeiten mehr. Daher haben sich die Fälscher, stets darauf bedacht, sich den jeweiligen Methoden des Analytikers, der ihnen auf die Finger sehen soll, anzupassen, auf Zusätze von animalischen Fetten (Talg und Schweinefett, die mit Wasser emulgiert in den Handel gebracht werden) geworfen. Hierbei kommt ihnen die besondere Natur der neuseeländischen und sibirischen Buttersorten trefflich zustatten. Bei Fälschungen dieser Art, bei der die Menge des Zusatzes so bemessen ist, daß die „Schnellmethoden" nichts weiter als einen ernsten Verdacht zulassen, versagt natürlich die Baudouinsche Farbenreaktion, die dem Analytiker durch den für Margarine gesetzlich gebotenen Sesamölzusatz ein „Retter in der Not" sein soll. Dies hat einige Analytiker dazu geführt, aus den Titrationszahlen der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren einer verdächtigen Butter mittels Regeldetrirechnung und mit Hilfe von haltlosen Annahmen von „Normalzahlen" der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren herzuleiten, daß eine Verfälschung stattgefunden haben müsse. Solche Kasuistik, deren Hohlheit der Berichterstatter mehrfach nachzuweisen hatte, dient nur dazu, den Analytiker in den Augen eines Richters, der doch in Streitfällen das Urteil abzugeben hat, herabzusetzen. In der Meinung des Berichterstatters kann hier nur durch vertiefte Forschung (vgl. die früheren Jahrgänge) Wandel geschaffen werden. Zunächst wäre der Untersuchung der unlöslichen Fettsäuren, die ja doch etwa 94 Proz. der Gesamtfettsäuren ausmachen, mehr Aufmerksamkeit zu schenken. — An Versuchen schablonenhafter Art, die sich mit der schematischen Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes beschäftigen, hat es auch im Berichtsjahre nicht gefehlt, und es zeugt

[1]) Dieses Jahrb. XIII, S. 400 (1903); XIV, S. 436 (1904).

von einem bedauernswerten Mangel an logischer Denkfähigkeit, wenn seitenlange Rechnungen ausgeführt werden, deren Resultat bereits von vornherein in die Rechnungen — dem Rechner leider unbewußt — eingeführt werden. Schon mit Hilfe der bekannten technischen Methoden[1]) dürfte es unschwer sein, den direkten Beweis für die Anwesenheit von Talg und selbst Schweinefett im Butterfette zu erbringen. Jedenfalls ist es für die Wissenschaft mehr förderlich, zu konstatieren, wo die Grenze unserer heutigen Kenntnis liegt, als mit Trugschlüssen zu operieren. — Vor dem Butter Trade Committee des englischen Parlamentes zeigte der Berichterstatter[2]) — wie schon vor ihm Fendler[3]) —, daß gewisse „Butterfarben" den Nachweis von Sesamöl mittels der Baudouinschen Reaktion geradezu unmöglich machen, und daß daher der Vorschlag, Margarine durch einen Sesamölzusatz zu kennzeichnen, von vornherein verfehlt sei; und ferner, daß, falls überhaupt ein Kennzeichnungsmittel wünschenswert sei, Kartoffelstärke sich dazu am besten eigne. Die Kommission nahm schließlich davon Abstand, einen gesetzlich gebotenen Zusatz von Sesamöl zu Margarine zu befürworten.

Willkommene Hilfe dürfte dem Analytiker in einer bevorstehenden internationalen Vereinbarung der Regierungen der Butter exportierenden Länder erwachsen. Das Beispiel Dänemarks hat deutlich gezeigt, daß es möglich ist, die Butterproduktion und den Butterhandel so zu überwachen, daß keine Butterfälschung stattfindet, ohne daß es nötig wäre, zu solch drastischen Mitteln zu greifen, wie es die russische Regierung tut.

Eine ähnliche staatliche Überwachung steht auch dem Schweinefetthandel in den Vereinigten Staaten bevor, so daß einer „Verwechselung" von Schweinefett mit Kunstspeisefett schon an der Quelle ein Riegel vorgeschoben werden wird. — Hieran anknüpfend sei erwähnt, daß Dunlop[4]) nachgewiesen hat, daß das sogenannte Schweinefettstearin in Äther weit löslicher ist als „Rindsstearin". Von weit größerer Wichtigkeit ist Dunlops Beobachtung, daß durch wiederholtes Umkristallisieren von Rindsstearin und Hammelstearin Kristalle erhalten werden, die sich von den bisher als typisch für Schweinefett gehaltenen Kristallen unter dem Mikroskope nicht unterscheiden lassen. Da dem „Daturostearin" die Existenz abzusprechen ist[5]), so erscheint es dem Berichterstatter naheliegend, anzunehmen, daß aus Schweinefett sowie aus Talg (Rindstalg und Hammeltalg) ein und dasselbe, in langgestreckten Platten mit abgeschrägten Enden kristallisierende Glycerid (wohl

[1]) Chem. Technol. d. Öle usw., Kap. VIII. — [2]) Report from the Select Committee on Butter Trade, London 1906. — [3]) Chem. Revue 1905, S. 10. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, p. 458 — [5]) Dieses Jahrb. XIV, S. 421 (1904); vgl. auch ibid. XII, S. 405 (1902).

ein gemischtes Glycerid) erhältlich ist. Hierfür sprechen auch gewichtige chemische Gründe, wie gleiche Prozentgehalte an Stearinsäure und gleiche Schmelzpunkte der gemischten Fettsäuren[1]).

Nachdem Windaus[2]) festgestellt hatte, daß eine auffallende Verschiedenheit zwischen Cholesterin und Phytosterin in ihrem Verhalten zu Brom in Äther-Eisessiglösung bestehe, suchte Holde[3]) dieses Verhalten zur Trennung der beiden Alkohole anzuwenden, um so die noch nicht allgemein mögliche Lösung des Problems[4]), kleine Mengen animalischer Öle und Fette in vegetabilischen Ölen und Fetten zu entdecken, herbeizuführen. Während Holde zu keinem befriedigenden Resultate gelangte, ließen die von Windaus[5]) selbst späterhin angegebenen Versuche ein besseres Ergebnis erhoffen. Tatsächlich hat der Berichterstatter mit Hilfe der von Windaus gemachten Angaben für die Praxis brauchbare Resultate erzielt.

Technische Produkte.

Die Untersuchungen, welche zu eingehenderer Kenntnis des Kokosnußöles und des Lebertranes geführt haben, sind bereits oben erwähnt worden. Es sei noch hinzugefügt, daß Bull das Vorkommen von Erucasäure im Lebertran bestätigt hat und daß L. M. Tolman[6]) einen Aufsatz über amerikanische Leberöle veröffentlicht hat.

Die Vorgänge, die sich beim Trocknen des Leinöles abspielen, sind von Genthe[7]) einem eingehenden physiko-chemischen Studium unterworfen worden, das zu folgenden Ergebnissen geführt hat: Der bekanntlich stark beschleunigend wirkende Einfluß des Lichtes wurde hauptsächlich auf die Strahlen von kurzer Wellenlänge zurückgeführt, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die weißen, grünen und blauen Farben besser trocknen als die roten, braunen und namentlich die schwarzen Farben. Genthe schließt auf Grund zahlreicher Versuche, daß der Trockenprozeß einen Spezialfall von Autokatalyse darstelle. Tatsächlich fügten sich auch die erhaltenen Resultate der von Ostwald für die Autokatalyse aufgestellten Gleichung: $dx/dt = k\,(m+x)\,(a-x)$ ein. Der als Autokatalysator wirkende Körper konnte nicht isoliert werden und es liegt nahe, zu vermuten, daß er den Charakter eines Peroxyds trage. Die sogenannten geblasenen Firnisse sind demnach Leinöle, in denen Peroxyde vorgebildet sind; und die

---

[1]) Chem. Technol. d. Öle usw. 2, 755. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, S. 518. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1608. — [4]) Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 444. — [5]) Chem.-Ztg. 1906, S. 1011. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, p. 388. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 2098.

beschleunigende Wirkung alten Terpentinöles ist auf dessen hohen Gehalt an Peroxyden zurückzuführen.

Die in der Technik verwendeten Sikkative (Trockenstoffe) sind nach Genthe nur als Pseudokatalysatoren anzusprechen, deren Wirkung darin besteht, daß sie beschleunigend auf die Bildung des Autokatalysators wirken. Die folgenden Daten für die „Sauerstoffaufnahme" wurden von Genthe gefunden: bei Zimmertemperatur und im Dunkeln 23 Proz., bei Zimmertemperatur und Beleuchtung mit Uviollicht 25,8 Proz.; bei der Temperatur von 95° C im Licht 26,5 Proz., in einer Sauerstoffatmosphäre 34,7 Proz. Doch darf man diese Prozentzahlen nicht als wirkliche Sauerstoffaufnahmen (d. h. Addition an das Molekül) ansehen, da ja die ermittelte Gewichtszunahme schließlich nur die algebraische Summe sämtlicher stattgefundenen Veränderungen ist und daher die Gewichtszunahme nicht mit der Sauerstoffabsorption identifiziert werden kann [1]. Genthe schreibt daher auch ganz richtig die hohen Zahlen 26,5 und 34,7 einer bei der hohen Temperatur viel intensiver verlaufenden Sekundärreaktion zu, wie er denn auch die Menge der flüchtigen Reaktionsprodukte durch direkte Wägung zu etwa 15 Proz. fand. Genthe gibt ferner an, daß parallel mit der Oxydation eine Polymerisation läuft, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen festgestellt wurde. Da jedoch für diese Versuche das Öl auf 135° erhitzt wurde, so darf das Eintreten einer Polymerisation [2] keine Verwunderung erregen. Denn diese erfolgt eben unabhängig von der gleichzeitig stattfindenden Sauerstoffaufnahme infolge der hohen Temperatur. Genthe hat jedoch keine Versuche darüber angestellt (jedenfalls nicht direkt bewiesen), ob eine etwaige Polymerisation auch bei Zimmertemperatur stattfand, bei welcher ja die Oxydation, wenn auch etwas langsam, progressiv verläuft.

Technische Verfahren.

Wie Nicloux (in der oben erwähnten Broschüre) hat auch Hoyer [3] die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte in der Technik der fermentativen Fetthydrolyse in einem klar geschriebenen Aufsatze zusammengestellt. Im Anschlusse an das, hier an dieser Stelle (dieses Jahrb. XIV, S. 432 und oben S. 395) Gesagte sei aus dieser Arbeit angeführt, daß in Ricinussamen ein säurebildendes, wasserlösliches Ferment enthalten ist, welches die zur Aktivierung des lipolytischen Fermentes (Nicloux s Lipaseïdin) erforderliche Säure („Samensäure", ein Gemisch von flüchtigen Fettsäuren

[1]) Chem. Technol. d. Öle usw. 1, 334. — [2]) Ibid. 2, 573. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 50, 414 (1907).

und Milchsäure) erzeugt. Erneute Versuche zur Isolierung des Fett hydrolysierenden Enzyms mittels einer Petroläther-Chloroformmischung (1 Vol : 2 Vol.) führten zur Darstellung eines 64 Proz. der Ricinussamen ausmachenden „Fermentöles“, das aus Ricinusöl und Protoplasma bestand. Aus naheliegenden Gründen konnte jedoch an eine technische Anwendung dieses Verfahrens nicht gedacht werden. Nachdem auch Versuche, aus gemahlenen, mit Wasser angerührten Samen eine Fermentemulsion durch Auspressen zu erhalten, an technischen Schwierigkeiten gescheitert waren, fand man in dem Zentrifugieren dieser Masse ein geeignetes Mittel, eine „Fermentmilch“ zu erhalten. Diese Fermentmilch, die von Aleuron und einem Teile der wasserlöslichen Bestandteile der Ricinussamen befreit ist, enthält in emulgierter Form das Ricinusöl und das lipolytische Ferment. Überläßt man die Fermentmilch einer spontanen Gärung, so scheidet sich unten Wasser ab, während an die Oberfläche eine dicke Emulsion steigt, die jetzt infolge lipolytischer Hydrolyse des Ricinusöles etwa 38 Proz. Ricinusölsäuren neben 58 Proz. Wasser und 4 Proz. Eiweißkörpern enthält. Letztere stellen das lipolytische Agens dar. Dieses Verfahren bedeutet insofern einen Fortschritt, als es ermöglicht, in der Praxis der fermentativen Fetthydrolyse die Menge der bisher erhaltenen, sehr lästigen Mittelschicht bedeutend zu reduzieren. Gegen Säuren verhält sich die Fermentemulsion viel empfindlicher als die ursprünglichen gemahlenen Ricinussamen. Schließlich wurde gefunden, daß geringe Mengen gewisser Metallsalze, namentlich des Mangansulfats, die Fermentemulsion zu „aktivieren“ imstande sind. Dieser Zusatz von Mangansulfat ist unter Patentschutz[1]) gestellt.

Die oben S. 397 beschriebene Methode der Überführung von Glyceriden in ihre Alkylester — „Alkoholyse“ — und das darauffolgende Auswaschen des Glycerins mittels Wasser hat Haller[2]) unter Patentschutz gestellt. Erwähnt wird in der Patentschrift, daß man hierbei die Verseifung so leiten könne, daß sie nach vollendeter Umwandlung der Glyceride niedriger Fettsäuren unterbrochen wird, um die Ester der letztgenannten Säuren, die für Zwecke der Parfümerie verwendbar sind, zuerst zu erhalten. Derselbe Gedanke liegt dem Patente Winters[3]) zugrunde. Winter verseift Kokosnußöl und Palmkernöl nur bis zu 90 Proz. und fraktioniert darauf mit überhitztem Dampf im Vakuum.

Eine weitere technische Verwendung der halogenisierten Fettprodukte findet sich in dem Vorschlage[4]), die Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze der Monobromölsäure, Monobrombehensäure usw. als Ersatzmittel für Kaliumbromid zu benutzen.

---

[1]) Engl. Pat. 1905, 25680; Franz. Pat. 328101. — [2]) Franz. Pat. 361552. — [3]) D. R.-P. 170563. — [4]) Engl. Pat. 14323, 1906.

Ähnliche Betrachtungen, wie Merklen in der oben besprochenen Broschüre, hat auch Leimdörfer[1]) in einem bemerkenswerten Aufsatze „Begriffsbestimmung der technischen Seifen und deren Begründung“ ausgesprochen. Der Aufsatz ist in eine viel populärere — fast zu populäre — Form gekleidet; sie entbehrt der streng wissenschaftlichen Begründung und leidet vielfach an Verschwommenheit. Die Grundbegriffe sind jedoch dieselben, wie die von Merklen gegebenen. Als besonders gelungen ist die Erklärung der Ausbildung der „Eschweger“ Seife anzusehen, die unter den „Leimseifen“ insofern eine besondere Stellung einnimmt, als sie bei der Siedetemperatur ein Gleichgewicht zweier verschieden zusammengesetzten Lösungen von fast demselben spezifischen Gewichte darstellt, die bisher durch die „Kunst“ des Seifensieders so genau abgepaßt waren, daß beim Erstarren eine Abscheidung der beiden Hauptkomponenten in zwei Schichten nicht stattfindet.

B. Erdöle.

Der Verlust, den die gesamte chemische Welt durch das Dahinscheiden von Beilstein, Mendelejeff, Moissan und Berthelot erlitten hat, wird an anderen Stellen dieses Jahrbuches eingehend gewürdigt werden. Hier darf nicht unterlassen werden, besonders auf die Beziehungen der großen russischen Toten zur Chemie und Technologie des Petroleums hinzuweisen. Leider ist ihnen noch ein dritter, jüngerer Forscher hinzuzuzählen: M. Konowaloff, der mitten aus emsiger Arbeit durch einen Unglücksfall herausgerissen wurde. — Die mächtige Entwickelung, welche der kaukasischen Petroleumindustrie in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bevorzustehen schien, veranlaßte die russische Regierung, Mendelejeff im Jahre 1876 nach Amerika zu entsenden, um die pennsylvanischen Ölfelder aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Die so gewonnene praktische Erfahrung verwertete er sofort beim Studium der kaukasischen Naphta. Schon 1877 veröffentlichte er seine Theorie vom mineralischen Ursprunge des Petroleums aus Carbiden, welche durch Moissans Versuche erneute Stütze erhielt. In den folgenden Jahren bis etwa 1886 erschien aus Mendelejeffs Feder eine Reihe von Arbeiten über Naphta teils rein wissenschaftlichen, teils rein technischen Charakters.

Beilstein hatte (mit Kurbatoff) im Erdöl der Insel Apscheron eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n}, aufgefunden, welche anfangs als hexahydrierte Benzolderivate („Wredensche Kohlenwasserstoffe“) angesehen wurden, bis sie Markownikoff als eine besondere Gruppe, die Naphtene, erkannte. An der Auf-

[1]) Augsburger Seifensieder-Ztg. 1906, Nr. 24 bis 29.

klärung der Struktur dieser Kohlenwasserstoffe, die erst nach dem Verlassen so mancher Irrwege erreicht wurde, hat Konowaloff hervorragenden Anteil genommen. Seine Studien über die Nitrierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe setzten ihn in den Stand, gemeinsam mit Markownikoff den Nachweis zu führen, daß die Naphtene von den Wredenschen Kohlenwasserstoffen verschieden sind.

a) Petroleum.

Literatur. Grundlagen der Lampentheorie. A. J. Stepanoff. F. Enke, Stuttgart 1906. Die wesentlichsten Schlüsse, zu denen der Verfasser dieses lesenswerten Buches gelangt, sind bereits im Vorjahre (dieses Jahrb. XV, S. 429) angeführt worden.

Das Erdöl und seine Verwandten. Hans Höfer. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig. 1906. Die zweite Auflage dieses hervorragenden Werkes, welches in geologischer Hinsicht (durch die Aufstellung der Antiklinaltheorie) wie auch in chemischer Beziehung (durch die Begründung der Theorie vom animalischen Ursprunge des Petroleums) grundlegend geworden ist, sei allen Interessenten angelegentlichst empfohlen.

M. A. Rakusin. Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig. 1906. Dieses Werk unterscheidet sich vorteilhaft von Büchern ähnlichen Inhaltes dadurch, daß es vorzugsweise praktische Verhältnisse eingehend behandelt. Es enthält viele neue, der Praxis entstammende Angaben und wird daher nicht verfehlen, auf den Leser, obwohl er so manches sonderbar Erscheinende mit in den Kauf nehmen muß, anregend zu wirken. Leider berücksichtigt das Werk in so überwiegendem Maße die russischen Öle und auch russische Autoren, daß häufig schiefe und sogar unrichtige Angaben anzutreffen sind. Die Abteilung über Verharzung ist völlig verfehlt, da der Verfasser Harzöle, die der Destillation des Kolophoniums entstammen, mit den Verharzungsprodukten der Petrole zusammenwirft. Der gewagteste Abschnitt des Buches, auf welchen jedoch Verfasser sehr viel Nachdruck legt, behandelt das polarimetrische Verhalten der (russischen) Erdöle. Hier ist dem Leser große Vorsicht anzuempfehlen, da beispielsweise die Schlüsse des Verfassers über das Alter des russischen Petroleums von Grosny im Vergleich zum pennsylvanischen Öle zu einem Resultate führen, welches dem von Höfer in überzeugenderer Weise aus geologischen Gründen hergeleiteten widerspricht. Dazu kommt noch, daß der Verfasser mit den neueren Tatsachen, welche die optische Aktivität von Fetten und fetten Ölen betreffen, nicht vertraut ist.

Zu bedauern ist, daß der Verfasser es unterlassen hat, einen deutschen Kollegen das Manuskript durchgehen zu lassen und auch selbst nicht mehr Sorgfalt auf das Lesen der Korrektur verwendet hat.

Petroleumfelder.

Precht[1]) berichtet über ein Erdöl im Salzbergwerk Desdemona bei Alfeld a. Leine von dem niedrigen spezifischen Gewicht 0,789; bei + 10° C scheidet sich bereits Paraffin aus diesem Rohöle aus.

Ein Vorkommen von Öl und Gas ist im Baassenergebiet in der Nähe der Stadt Mediasch in Siebenbürgen konstatiert worden.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 223.

Bei dem Bade Baasen treten auch Naturgase auf, die zur Beleuchtung verwendet werden. Die Gase der Hauptquelle ergaben nach Buntes Analysen die folgenden Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlensäure	1,7	0,3	0,45
Kohlenwasserstoffe außer Methan	0,3	0,2	0,30
Methan	83,6	58,4	63,50
Stickstoff	3,9	4,1	2,50
Atmosphärische Luft	10,5	37,0	33,25
	100,0	100,0	100,00

Das Vorkommen von Petroleum in Neu-Seeland war seit etwa 1865 bekannt. Mehrfache Anläufe, die gemacht worden waren, das Öl bergmännisch zu gewinnen, hatten nicht den erwünschten finanziellen Erfolg ergeben. Unlängst ist jedoch ein Bohrloch bis zu 2331 Fuß Tiefe niedergestoßen worden, welches große Ausgiebigkeit (4000 bis 5000 Barrels pro Tag) zu versprechen scheint.

Vom Berichterstatter ausgeführte Privatuntersuchungen einiger Ölvorkommen in Westafrika zeigen, daß das den Sand durchtränkende Bitumen nicht asphaltartiger Natur ist, sondern den Rückstand eines Petroleums darstellt, aus welchem im Laufe der Zeit die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigt haben. Diese westafrikanischen Öle sind schwefel- und paraffinfrei und haben die besonders merkwürdige Eigenschaft, Schmieröle von außerordentlich hohem spezifischen Gewichte zu liefern.

In der hannoverschen Erdölindustrie zählte man im Berichtsjahre 35 Betriebe (33 in 1905), welche 59196 t Öl (57741 t in 1905) zutage förderten.

Die Gesamtausbeute an Petroleum in den Vereinigten Staaten Nordamerikas betrug im Jahre 1905 17000000 t (dieses Jahrbuch XV, S. 427) oder 134700000 Barrels zu 42 Gallonen. Diese Quantität verteilte sich auf die einzelnen Felder wie folgt:

Appalachisches Feld	29 366 960
Lima-, Indiana- und Illinois-Feld	22 475 255
Mid-Continent-Feld	12 013 495
Golf-Feld	37 046 605
Kalifornisches Feld	33 427 473
Andere Distrikte	387 792
	134 717 580

Interessante statistische Angaben über die Raffinerien der Vereinigten Staaten sind in dem United States „Census of Petroleum Refining“ enthalten. Während im Jahre 1900 nur 67 Etablissements existierten, deren Produkte einen Wert von 123929384 Dollars repräsentierten, belief sich die Zahl der Raffinerien im Jahre 1905 auf 98 und der Wert der Produkte auf 175005320 Dollars. Betreffs weiterer sehr eingehend beschriebenen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Der United States Geological Survey hat aus der Feder N. M. Fennemans — als Bulletin No. 282 — eine vortreffliche Darstellung der Petroleumfelder von Texas und Louisiana veröffentlicht. Die eingehenden Beschreibungen der Ölfelder von Spindletop, Sour Lake, Batson, Saratoga, Matagorda und anderen weniger bedeutender Ortschaften werden durch wertvolle Mitteilungen über die Verwendung von Petroleum und über Bohrmethoden, sowie über die Kosten derselben ergänzt.

Systematik.

Charles E. Coates[1]) hat im Laufe einer eingehenden Untersuchung des Jenning-Öles, welches bekanntlich das leichteste der Louisiana-Öle ist, vier Kohlenwasserstoffe isoliert, deren physikalische Konstanten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Formel	Spez. Gew.	Siedepunkt unter 760 mm Druck	N_D^{25}	Molekularrefraktion, berechnet	Molekularrefraktion, gefunden
$C_{10}H_{18}$ . . .	0,8146	168—700	1,4460	43,92	44,96
$C_{11}H_{20}$ . . .	0,8378	198—200	1,5482	48,53	48,76
$C_{12}H_{22}$ . . .	0,8611	215—700	1,4640	53,13	53,48
$C_{13}H_{24}$ . . .	0,8629	235—800	1,4692	57,73	57,93

In den zwischen 160 und 172° siedenden Anteilen des rumänischen Petroleums ist von P. Poni[2]) Pseudocumol aufgefunden und mittels seines bei 184 bis 185° schmelzenden Trinitroderivates identifiziert worden.

Eine zusammenfassende Darstellung der einzelnen Petroleumsorten Nordamerikas und ein Vergleich der Eigenschaften der Petrole der alten und neuen Felder ist von Clifford Richardson[3]) veröffentlicht worden.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1906. — [2]) Ann. Scienc. Univ. Jossy 1905, S. 217. — [3]) Journ. Franklin Institute 1906, p. 57, 81.

Einige Aufsätze systematischen Inhaltes über bereits bekannte Petrolvorkommen können hier nur kurz aufgezählt werden: — Die Petroleumfelder von Berekei am westlichen Ufer des Kaspischen Meeres (Charitschkoff[1]). — Elsässisches Petroleum (Graefe[2]).

Untersuchungsmethoden.

Graefe[3]) zeigt, daß die rechnerische Wasserbestimmung in Rohpetroleum aus den spezifischen Gewichten des wasserfreien und entwässerten Rohpetroleum zu falschen Resultaten führt und schlägt vor, das Wasser aus dem Volumen von Wasserstoff zu berechnen, der mittels Natrium aus einer ätherischen Lösung des wasserhaltigen Rohpetroleums entwickelt wird.

Die Korrekturen für die Ausdehnungskoëffizienten bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte der Boryslawer und Tustanowicer Rohöle, die sich bekanntlich vor anderen galizischen Ölen durch hohe Paraffingehalte auszeichnen, sind von Zaloziecki und Klarfeld[4]) angegeben worden.

Die korrespondierenden Korrekturen für die spezifischen Gewichte russischer Rohöle und ihrer Produkte hat Kazankin[5]) veröffentlicht.

Technologisches.

Um aus deutschem Rohpetroleum stark viskose Schmieröle zu erhalten, will Seidenschnur[6]) das Rohöl in einem dünnen Strahle in eine hocherhitzte Blase einlaufen lassen, die luftleer gehalten wird, während gleichzeitig überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird.

Ein sonderbares Verfahren, eine Geruchsverbesserung von Petroleumdestillation zu erreichen, besteht nach Dehnst[7]) in der Destillation des Rohpetroleums über Schwefel. Bekanntlich blieben die Ohio-Öle wegen ihres Schwefelgehaltes lange Zeit unbrauchbar, bis sie durch das Frasch sche Verfahren, welches gerade auf die Entfernung des Schwefels hinzielt, der technischen Verwendbarkeit dienstbar gemacht werden konnten. Es sei jedoch zugesetzt, daß der Patentnehmer selbst ausdrücklich erwähnt, daß sein Verfahren aus dem genannten Grunde überraschend erscheinen muß.

Auf eine ausführliche Arbeit Ross und Leathers[8]) über die Zusammensetzung und die Bewertung der im Handel erhältlichen „Gasöle" (von Borneo, Rußland, Texas und Nordamerika) auf

[1]) Petroleum 1906, S. 185. — [2]) Ibid., S. 278. — [3]) Ibid. I, S. 813. — [4]) Chem. Revue 1906, S. 218. — [5]) Petroleum Revue XIV, Nr. 371. — [6]) D. R.-P. 169952. — [7]) D. R.-P. 178771. — [8]) Analyst 1906, S. 284.

Grund von Vergasungsversuchen im Laboratorium und in der Gasanstalt mag hier besonders hingewiesen werden.

b) Braunkohlenöle.

Literatur: Die Braunkohlenteer-Industrie von Dr. E. Graefe. Halle a. S. 1906. Auf 100 Seiten wird von dem in der Praxis wohlbewanderten Verfasser ein recht anschaulicher Überblick über die Braunkohlenteer-Industrie entworfen. Das Büchlein sei daher warm empfohlen.

Graefe[1]) hat die bekannte Veränderlichkeit von Braunkohlenölen durch Feuchtigkeit eingehend studiert und nachgewiesen, daß die Öle besonders rasch im Sonnenlichte saure Reaktion annehmen, unter Bildung von Carbonsäuren und von Schwefelsäure (aus den Sulfosäuren der Öle) (vgl. Jahrb. I, S. 190).

Auf eine Untersuchung der Schwelkohle[2]) durch Ausziehen mit Benzol und darauffolgende Extraktion des in Benzol unlöslichen Anteiles mit Äther kann nur hingewiesen werden.

Zur Unterscheidung des Braunkohlenteerpeches von anderen Pecharten benutzt Graefe[3]) den Nachweis von Phenolen. Letztere finden sich zwar auch in Holzpech vor, doch ist eine Verwechselung dieser beiden Pecharten nicht gut möglich, wie ein Blick auf die folgende Tabelle zeigt.

	Schmelzp. Grad	Rückstand mit Benzol Proz.	Schwefel Proz.	Jodzahl Proz.
Braunkohlenteerpech .	86	0,0	2,14	93,7
Steinkohlenteerpech .	91—92	46,0	0,31	50,0
Wollfettpech	32	0,0	0,00	36,9
Stearinpech	43	0,0	0,67	40,4
Petroleumpech I . .	33	2,0	1,17	49,4
„ II . . .	73	3,5	1,09	70,3
„ III . . .	126	4,0	1,00	103,5
Braunkohlenteergoudron	52	0,0	1,88	66,5
Holzpech	195	42,0	0,00	140,0

c) Schieferöle.

Der Geological Survey Englands hat eine überaus wertvolle Monographie[4]) über die Ölschiefer der Grafschaft Lothian (in

[1]) Braunkohle 1906, S. 571 durch Chem.-Ztg., Rep. 1907, S. 35. — [2]) Arch. d. Pharm. 1906, S. 197. — [3]) Chem.-Ztg. 1906, S. 298. — [4]) Ordnance Survey Office, Southampton.

Schottland) veröffentlicht. In drei Abteilungen werden die Geologie (von J. S. Grant Wilson), die Gewinnungsmethoden (von W. Caldwell) und die Technologie der Ölschiefer (von D. Steuart) behandelt. Diese Übersicht stellt die vollständigste Monographie dar, die bisher über diesen wichtigsten Industriezweig Schottlands geschrieben worden ist. Von der ökonomischen Bedeutung dieser Industrie entwerfen die folgenden Zahlen für das Jahr 1904 ein anschauliches Bild. Es wurden 2 332 000 t Ölschiefer gefördert. Diese lieferten 6 293 200 Gallonen Naphta, 170 000 000 Gallonen Brennöl, 38 000 t Gasöl, 39 500 t Schmieröl, 22 500 t Paraffin und 49 600 t Ammoniumsulfat.

d) Asphalt.

Charitschkoff[1]) lenkt die Aufmerksamkeit auf den im Terekgebiet im Kaukasus vorkommenden Asphalt.

Ein Band der United States Geological Survey Publikationen bespricht eingehend den Stand der Asphalt Produktion und die Einfuhr und Ausfuhr von Asphalt der Vereinigten Staaten. Die folgende Tabelle, welche natürlichen Asphalt und auch „Asphaltöle" umfaßt, gibt Auskunft über die Menge und den Wert der einheimischen Produktion.

Jahr	Short tons[2])	Wert
1901	63 134	555 335
1902	105 458	765 048
1903	101 255	1 005 446
1904	108 572	879 886
1905	115 267	758 153

Eine experimentelle Studie Clifford Richardsons über die Zusammensetzung und Struktur des Trinidad Asphaltes führt zu dem Schlusse, daß der bisher als „organische, nicht bitumenartige Substanz" angesehene Anteil als ein von dem Ton des Asphaltes zurückgehaltener (adsorbierter) Rest des Bitumens anzusprechen ist.

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1907, S. 116. — [2]) 2000 lbs.

Teer- und Farbenchemie I.

Von

P. Friedlaender.

Der Farbenchemie bot sich im abgelaufenen Jahre der erfreuliche Anlaß, einem ihrer noch lebenden Begründer wohlverdiente Anerkennung und Dank auszudrücken. Im Sommer vorigen Jahres konnte die Teerfarbenindustrie auf ihr 50jähriges Bestehen zurückblicken. Der erste künstliche Teerfarbstoff, das Mauveïn, wurde 1856 von W. H. Perkin entdeckt und fabrikmäßig erzeugt und das 50jährige Jubiläum der Industrie gestaltete sich naturgemäß zu einer Feier ihres Begründers. Dieselbe fand Ende Juli in London statt und nahm infolge der freudigen Teilnahme der wissenschaftlichen und industriellen Vertreter aller Nationen einen glänzenden Verlauf. Sie gestaltete sich dadurch auch zugleich zu einer Heerschau der Farbenindustrie, die alle Ursache hatte mit Genugtuung auf die Entwickelung der letzten 50 Jahre zurückzublicken.

Demgegenüber war der 2. November 1906 ein Trauertag, da er gleichzeitig zwei verdiente Arbeiter auf dem Gebiete der Farbenchemie dahinraffte: Franz Louis Schäffer, den Entdecker der beiden nach ihm benannten Monosulfosäuren des α- und β-Naphtols, deren letztere besonders für die Farbentechnik als Komponente von Azofarbstoffen so wichtig geworden ist, und K. Lagodzinski. Seine Arbeiten betrafen hauptsächlich das Gebiet des Anthrachinons und Akridins; in diesem Berichte findet sich eine Untersuchung, welche ihn zum 1, 2- und 1, 4-Anthrachinon geführt hat.

Von zusammenfassenden literarischen Erscheinungen sei hier auf die bekannte Chemie der organischen Farbstoffe von Prof. R. Nietzki hingewiesen[1]), von der eine neue 5. Auflage vorliegt.

---

[1]) Berlin 1906, bei Julius Springer.

Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie.

Das Bestreben, den Kreis der für die Teerfarbenfabrikation brauchbaren Ausgangs- und Hilfsmaterialien zu erweitern, hat schon wiederholt zu Versuchen geführt, auch gewisse reaktionsfähige und leicht zugängliche Verbindungen der Fettreihe in dieser Richtung nutzbar zu machen. Ich möchte hier namentlich auf die Chlorderivate des Acetylens hinweisen, von denen gegenwärtig bereits eine ganze Anzahl zu verhältnismäßig niedrigen Preisen in den Handel kommen: Acetylentetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$, Penta- und Hexachloräthan, C_2HCl_5, C_2Cl_6, über deren Darstellung aus C_2H_2 Angaben von F. Michel[1]) vorliegen, ferner Trichloräthylen, C_2HCl_3 und symmetrisches Dichloräthylen, $C_2H_2Cl_2$.

Die Überführung von Chloressigsäure in die für Thioindigofarbstoffe brauchbare Thioglykolsäure, HS—CH_2COOH, wurde von E. Bjjlmann[2]), P. Klason und T. Carlson[3]), sowie von P. Friedländer[4]) beschrieben. Eine Methode zur präparativen Darstellung von Methylamin aus Ammoniak und Dimethylsulfat liegt von J. Burmann[5]) vor.

Auf aromatischem Gebiet nimmt die Zahl der neuen technisch brauchbaren Zwischenprodukte kaum noch zu. Darstellungsmethoden von allgemeinerer Anwendbarkeit sind nicht zu verzeichnen und von den zahlreichen Spezialuntersuchungen sind nur wenige von praktischem Interesse.

Über die merkwürdige, zum (qualitativen) Nachweis von Benzol brauchbare Verbindung desselben mit Nickelcyanürammoniak, $C_6H_6 . Ni(CN)_2NH_3$, machten K. A. Hofmann und H. Arnoldi[6]) weitere Mitteilung, in der sie gleichzeitig das indifferente Verhalten der Homologen des Benzols und zahlreicher anderer Verbindungen hervorhoben.

Die Reaktion zwischen Benzol und Chlor im Lichte wurde von Em. Goldberg[7]) weiter studiert und der verzögernde Einfluß konstatiert, den die Anwesenheit kleiner Sauerstoffmengen bei der Chlorierung ausübt. Bei der Bromierung von Toluol wird gleichfalls die Reaktion durch Lichtwirkung beschleunigt und führt nach den Angaben von F. H. van der Laan[8]) namentlich bei etwas höherer Temperatur ausschließlich zu Benzylbromid, während bei Gegenwart sehr kleiner Mengen eines Katalysators ($FeBr_3$, $AlBr_3$) Kernbromierung stattfindet.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1095. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 348, 120. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 732. — [4]) Ibid., S. 1066. — [5]) Bull. Soc. Chim. 35, 801. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 339; vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 426 (1903). — [7]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie u. Photophysik 4, 61. — [8]) Chemisch Weekblad 3, 15.

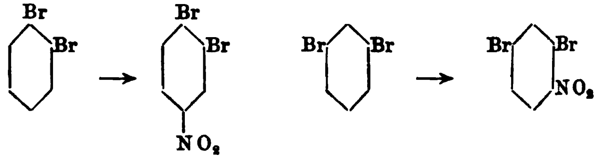
Die gleichzeitige Bildung verschiedener Isomeren spielt bekanntlich bei der technischen Darstellung substituierter aromatischer Verbindungen eine wichtige Rolle. Die Frage nach der Gesetzmäßigkeit ihrer Entstehung wird meist dahin beantwortet, daß sich Metaderivate vorzugsweise bilden, wenn der Benzolkern bereits eine Gruppe mit doppelter Bindung (zunächst dem Benzol-Kohlenstoff) enthält, anderenfalls entstehen fast ausschließlich Ortho- und Paraderivate. Abgesehen von den Ausnahmen dieser Regel ist dieselbe rein empirisch und A. F. Hollemann[1]) versuchte tiefer in dies Problem einzudringen, indem er die quantitativen Verhältnisse in Verbindung mit Temperaturvariationen bei verschiedenen Substitutionsvorgängen genauer verfolgte. Wegen der Einzelheiten der inhaltreichen Untersuchung muß auf das Original verwiesen werden.

Als wasserentziehendes Mittel bei Nitrierung mit der berechneten Menge Salpetersäure benutzten O. N. Witt und A. Utermann[2]) beim Acetanilid Essigsäureanhydrid, das der eisessigsauren Mischung in der Kälte allmählich zugesetzt wird. Hierbei entsteht auffallenderweise in überwiegender Menge ($^3/_4$) o-Nitroacetanilid, das sich von der p-Verbindung durch seine Löslichkeit in 10proz. Kalilauge bei 0° bequem trennen läßt. Die gleiche Nitrierung des Anilins, Tribromanilins usw. führt, wie schon früher von E. Bamberger und K. J. P. Orton[3]) gefunden wurde, zu Nitraminen ($C_6H_5NH.NO_2$ usw.).

Über die Nitrierung des Acetanilids mit Salpetersäure liegen ferner Angaben von A. F. Hollemann und C. H. Sluiter[4]) vor.

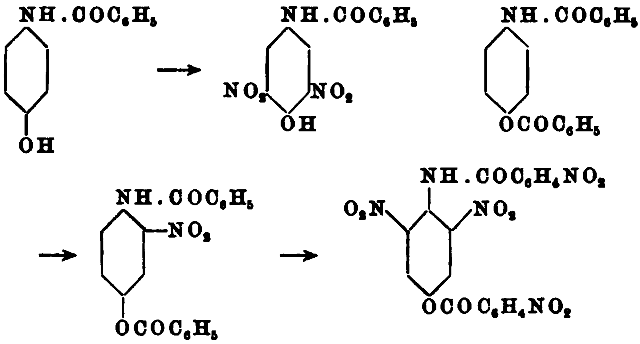
Über Nitrierungen aromatischer Verbindung mit Benzoylnitrat ($C_6H_5COONO_3$, aus Benzoylchlorid und $AgNO_3$), das unter Umständen auch nur oxydierend oder benzoylierend einwirkt, berichteten Fr. Francis[5]) und Th. H. Butler[6]).

Die quantitative Nitrierung des o- und m-Dibrombenzols mit HNO_3 lieferte A. F. Hollemann[7]) in überwiegender Menge die Nitroderivate 1, 2, 4 bzw. 1, 3, 4 (81,7 und 95,4 Proz. der Theorie).

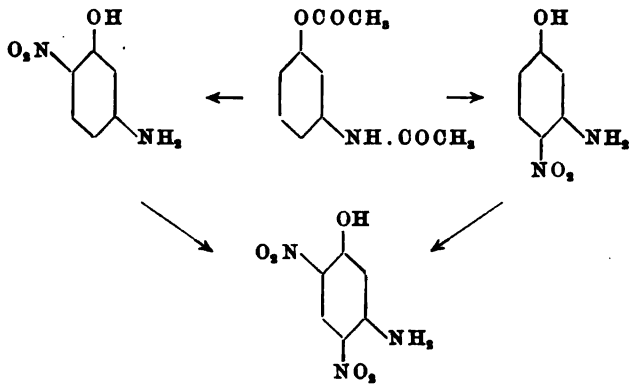


[1]) Chemisch Weekblad 3, 1. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3901. — [3]) Ibid. 40, 370. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 208. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3798. — [6]) Ibid., S. 3804. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 183.

Bei der Nitrierung von Benzoyl- bzw. Dibenzoyl-p-aminophenol erhielten Fr. Reverdin und E. Delétra[1]) die nachstehenden Nitroderivate:



Fünf isomere Dinitroanisole, sowie verschiedene Nitrodimethoxybenzole wurden von H. Vermeulen[2]) dargestellt und beschrieben. R. Meldola und Fr. C. Stephens[3]) studierten die Nitrierung von Diacetyl-m-phenol mit folgendem Ergebnis:

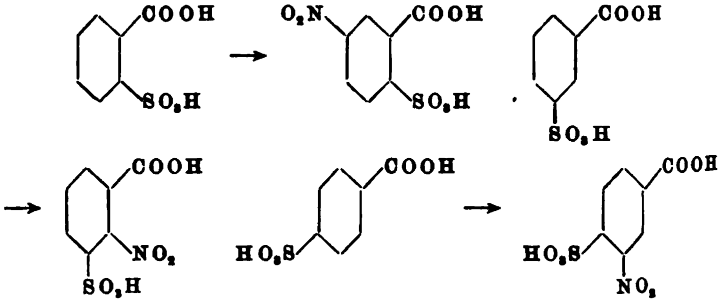


Der Methyläther des Dinitroaminophenols (Dinitro-m-anisidin) läßt sich in normaler Weise ohne Abspaltung einer NO_2-Gruppe diazotieren.

Die Nitrierung der drei isomeren Sulfobenzoësäuren verläuft nach H. J. Taverne[4]) in nachstehender (für die m-Verbindung sehr auffallender) Weise:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 125. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 12. — [3]) Proc. Chem. Soc. **22**, 157. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 50.



Die isomeren, beim Sulfurieren der drei Nitrophenole entstehenden Sulfosäuren, von denen namentlich die o-Nitrophenol-p-sulfosäure technisches Interesse beansprucht, wurden von R. Gnehm und O. Knecht[1]) eingehend untersucht.

Alkylierte Di- und Trinitroaniline sowie einige Hexanitrodiphenylamine beschrieb A. Mulder[2]).

An den technischen Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen ist in letzter Zeit kaum etwas geändert worden. In Anwendung sind hier von sauren Reduktionsmitteln namentlich: Eisen (Zink) und Salzsäure (Essigsäure), von alkalischen: Natriumsulfide, (Na_2S—Na_2S_5); endlich elektrolytische Methoden, die nach eingehender Bearbeitung durch Haber, Elbs u. a. namentlich zur Darstellung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin mehr und mehr in Aufnahme kommen.

Eine erwünschte Vervollständigung früherer Beobachtungen bringen die Arbeiten von K. Brand[3]), K. Brand und E. Stöhr[4]), welche die elektrolytischen Reduktionsvorgänge unter verschiedenen Bedingungen (neutral, alkalisch, sauer) am m-Dinitrobenzol und o-Nitroacetanilid studierten und den normalen Verlauf in den verschiedenen Phasen konstatieren konnten.

Die Untersuchungen über die Reduktion von aromatischen Polynitroverbindungen (m-Dinitrobenzol) mittels Schwefelalkalien durch K. Brand[5]) bilden ein weiteres Beispiel für die Verwertbarkeit physikalisch-chemischer Methoden für technische Probleme der organischen Chemie. Die Ergebnisse (Bildung von Nitroazoxy-, Nitroamino- usw.-verbindungen) stehen hier in engem Zusammenhang mit dem Grade der Hydrolysierbarkeit und der Ionenkonzentration der verschiedenen Natrium- und Ammoniumhydrosulfid- bis p-Polysulfidlösungen verschiedener Konzentration. Bezüglich der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

---

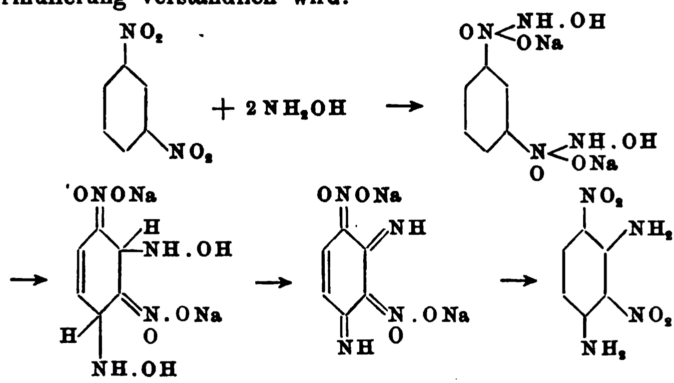
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 519. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 117, 121. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 4006. — [4]) Ibid. 39, 4058. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 449.

Eine vollständige Bestätigung des Haberschen Reduktionsschemas brachten auch die Arbeiten von H. Goldschmidt, E. Sunde und M. Eckardt[1]), welche die einzelnen Reduktionsphasen und Reduktionsgeschwindigkeiten bei der Einwirkung von Zinnoxydulverbindungen in saurer und alkalischer Lösung auf verschiedene Nitrokörper eingehend untersuchten.

Interessante Resulte erhielten J. Meisenheimer und E. Patzig[2]) in Fortsetzung früherer Untersuchungen über die alkalische Reduktion von o- und p-Dinitrobenzol mit Zinnoxydulnatron oder Hydroxylamin, wobei letzteres nach der Gleichung: $C_6H_4(NO_2)_2 + 2NH_2OH + 2KOH = C_6H_4(NO_2K)_2 + 4H_2O + N_2$ zu Stickstoff reduziert wird[3]). Die entstehenden sauren Reduktionsprodukte werden als die Salze chinoider Dihydrodinitrobenzole



aufgefaßt. Derartige Konfigurationen sind nur in der o- und p-Reihe wahrscheinlich. In der Tat verläuft die Einwirkung von Hydroxylamin und Natron auf m-Dinitrobenzol ganz anders: über ein alkalilösliches Zwischenprodukt bildet sich hier m-Dinitro-m-phenylendiamin, ein Vorgang, der am einfachsten durch folgende Formulierung verständlich wird:

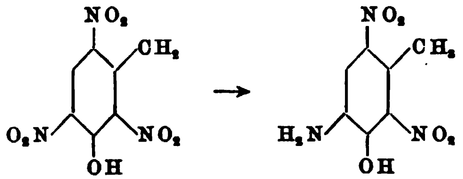


In ähnlicher Weise läßt sich die Bildung von Dinitrotoluidin aus 2,6-Dinitrotoluol, von 2-Nitro-α-naphtylamin aus 2-Nitronaphta-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 1, 385. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4174; 39, 2526. — [3]) Über die erste Reduktionsstufe von Nitroverbindungen vgl. auch E. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4259; G. Heller, ibid., S. 2339.

lin, von Pikramid aus 1,3,5-Trinitrobenzol und Hydroxylamin erklären. Diese interessanten Reaktionen verlaufen meist so glatt, daß an eine technische Verwertung gedacht werden konnte.

Die bei der Reduktion des technischen Trinitro-m-kresols mit Schwefelammonium entstehende Methylpikraminsäure besitzt nach W. Borsche und A. Heyde[1]) die Konstitution:



da bei der Einwirkung von Cyankalium die Purpuratbildung nicht eintritt.

Über einige Derivate des 2-Nitroresorcins vgl. H. Kauffmann und E. de Pay[2]).

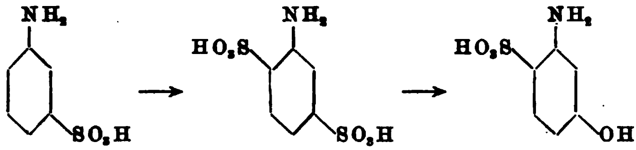
Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Nitrobenzol (-toluol, -xylol) bilden sich nach A. Sajewetz und Bloch[3]) die entsprechenden Sulfamate nach der Gleichung: $C_6H_5—NO_2 + Na_2S_2O_4 + H_2O = C_6H_5NH—SO_3Na + NaHSO_4$. Die Reaktion verläuft sehr glatt bei 65° beim Durchschütteln mit einer mit etwas Trinatriumphosphat versetzten Hydrosulfitlösung.

Bei der Sulfurierung von Anthrachinon wirken kleine Mengen von Quecksilbersalzen bekanntlich bestimmend für den Eintritt von Sulfogruppen in die α-Stellung, während bei Abwesenheit des Katalysators fast stets β-Sulfurierung eintritt. K. Holdermann[4]) untersuchte, ob die Anwesenheit von Quecksilber auch bei anderen Verbindungen das Entstehen von Ortsisomeren bedingt, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint. Die Sulfurierung von Toluol, Benzoësäure, Anilin usw. verläuft im wesentlichen gleichartig mit oder ohne Quecksilberzusatz und auch bei Nitrationen konnte kein Einfluß konstatiert werden.

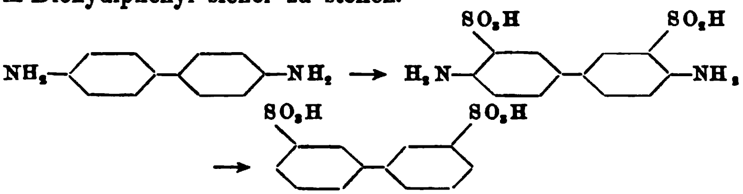
Das sogenannte Thioanilin, $(NH_2C_6H_4)_2 . S$, geht nach O. Schmidt[5]) beim Sulfurieren in eine o, o-Disulfosäure über. Beim Sulfurieren von Metanilsäure bildet sich eine Anilindisulfosäure, die in der Natronschmelze in die technisch benutzte m-Amidophenolsulfosäure III übergeht. Es gelang G. Schultz[6]) auf dem üblichen Wege die Stellung der substituierenden Gruppen zu ermitteln; die Übergänge ergeben sich aus folgenden Formeln:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4092. — [2]) Ibid., S. 323. — [3]) Compt. rend. 142, 1052. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4250. — [5]) Ibid., S. 611. — [6]) Ibid., S. 3345.



Ebenso gelang es G. Schultz und W. Kohlhaus[1]) die technische durch Sulfurieren von Benzidin erhältliche Benzidindisulfosäure durch Abbau in Diphenyl-m, m-disulfosäure und ihre längst angenommene Konstitution experimentell durch Überführung in m, m-Dioxydiphenyl sicher zu stellen.



Benzidin- und Tolidinsulfat lassen sich nach J. Biehringer und W. Borsum[2]) alkalimetrisch, eventuell nach vorherigem Zusatz von Chlorbaryum, mit Natronlauge und Phenolphtaleïn titrieren.

C. Häussermann[3]) stellte im Anschluß an frühere Untersuchungen aus Triphenylamin ein Mononitro-, ferner -azo- und -aminoderivate her. Diazoverbindungen kuppeln mit der Verbindung nicht (wohl aber mit dem homologen Diphenyl-m-tolylamin); mit Benzaldehyd scheint sie sich zu Tetraphenyldiaminotriphenylmethan zu kondensieren.

p, p-Diaminodiphenylamin entsteht nach Ph. Barbier und P. Sisley[4]) bei der Semidinumlagerung von zur Hydrazoverbindung reduziertem Amidoazobenzol durch kochende 50 proz. Schwefelsäure.

Die schon früher begonnenen Beobachtungen über die Bromierung tertiärer Basen hat K. Fries[5]) neuerdings in einer umfangreichen Arbeit ergänzt und zusammengefaßt. Man erhält sowohl Substitutions- wie N-Additionsprodukte; die Bildung letzterer geht der Kernsubstitution voraus, so daß diese überhaupt nicht eintritt, wenn der Stickstoff durch Überführung in die eine stabile fünfwertige Form (quaternäre Ammoniumverbindungen, Überschuß von starken Säuren) additionsunfähig gemacht wird.

Der Ersatz eines Amidwasserstoffs in aromatischen Basen durch $-CH_2CN$ bei Einwirkung von Formaldehyd und Cyan-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3341. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 721. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2762. — [4]) Bull. Soc. Chim. 33, 1232. — [5]) Liebigs Ann. d. Chem. 346, 128; vgl. auch C. L. Jackson u. L. Clarke, Amer. Chem. Journ. 36, 409.

wasserstoff kann bekanntlich nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden. Im Hinblick auf die technische Wichtigkeit, die die Darstellung dieser Verbindungen wegen ihrer Überführbarkeit in aromatische Glycine für die Indigochemie besitzt, und im Anschluß an frühere Arbeiten haben H. Bucherer und A. Schwalbe[1]) die Bedingungen präzisiert, unter denen sich verschiedene aromatische Basen (und deren Sulfosäuren) zunächst mit Formaldehydbisulfit zu Arylaminomethyl-ω-sulfosäuren vereinigen und letztere sich mit Cyankalium zu den ω-Nitrilen umsetzen. Die Reaktionen verlaufen unter geeigneten Bedingungen fast quantitativ.

Über die Darstellung einer Anzahl von Acetyl-, Benzoyl- usw.-aminosulfosäuren (Sulfanilsäure, Naphtionsäure usw.) durch Acetylieren ihrer Natronsalze vgl. G. Schroeter[2]).

Neue synthetische Darstellungsreaktionen für aromatische Aldehyde liegen nicht vor, doch sind die bekannten Methoden auf zahlreiche neue Verbindungen angewandt worden, so daß eine erhebliche Zahl verschiedenartig substituierter Benzaldehyde als neu zu verzeichnen ist.

L. Gattermann[3]) hat in einer zusammenfassenden Arbeit die vielseitige Anwendbarkeit seiner schönen Aldehydsynthesen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (CO und HCl bei Gegenwart von CuCl und $AlCl_3$) an zahlreichen Benzolhomologen nachgewiesen und die meist in guter Ausbeute entstehenden homologen Benzaldehyde durch Derivate und Substitutionsprodukte eingehend charakterisiert. Das Verfahren versagt beim Benzol selbst, das sich jedoch bei Anwendung von Aluminiumbromid als Katalysator in Benzaldehyd überführen läßt.

Durch eine Variation der Aldehydsynthesen mittels der Grignardschen Reaktion gelang G. W. Monier-Williams[4]) die Darstellung verschiedener Benzaldehyde durch Einwirkung von Äthoxymethylenanilin, $C_6H_5—N=CHOC_2H_5$ (aus Formanilidsilber und Jodäthyl), auf aromatische Halogenmagnesiumverbindungen, so von α- und β-Naphtaldehyd, von Thiophenetylaldehyd, $C_2H_5—S—C_6H_4—COH$, und anderen.

Fr. Sachs und H. Kantorowicz[5]) reduzierten in dem leicht zugänglichen o-p-Dinitrobenzaldehyd die p-Nitrogruppe (auf dem Umwege über sein Aldoxim) und gewannen über die Diazoniumverbindung des Amino-o-nitrobenzaldehyds verschiedene p-Derivate des o-Nitrobenzaldehyds; auch beim Trinitrobenzaldehyd ließ sich die p-Nitrogruppe reduzieren (durch Einwirkung von Schwefel-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2796. — [2]) Ibid., S. 1559. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 106. — [4]) Proc. Chem. Soc. 22, 22. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2754.

ammonium auf die Anilinverbindung), die Aminogruppe diazotieren usw.

Fr. Sachs und Fr. Michaelis[1]) beschrieben eine größere Zahl von Umsetzungsprodukten des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds.

Für die Überführung der drei Xylole in die entsprechenden Phtal-, Iso- und Terephtalaldehyde mittels der Tetrabromderivate machte J. Thiele[2]) zu früheren kurzen Mitteilungen in einer zusammenfassenden Veröffentlichung ausführliche Angaben. Namentlich der o-Phtalaldehyd zeichnet sich durch eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit aus.

C. Mettler[3]) hat sein elektrolytisches Reduktionsverfahren, auf das schon früher hingewiesen werden konnte[4]), auf eine größere Zahl aromatischer Carbonsäuren ausgedehnt und dieselben mit meist sehr guter Ausbeute in die entsprechenden Benzylalkohole übergeführt. Die Methode versagt bei Salicylsäure, Phtalsäure und Terephtalsäure; die beiden letzteren werden zu Dihydrosäuren reduziert, wogegen Isophtalsäure in normaler Weise m-Xylylendialkohol liefert.

Über die Bildung von Hydrobenzoinen bei der elektrolytischen Reduktion von Aldehyden vgl. H. D. Law[5]).

Von den technisch in erster Linie in Frage kommenden aromatischen Carbonsäuren, der Phtalsäure, Anthranilsäure und Salicylsäure und deren Derivaten, liegen namentlich über die letztgenannte einige bemerkenswerte Arbeiten vor.

Zur Aufklärung der Kolbe-Schmidtschen Salicylsäuresynthese aus Phenolnatrium und CO_2 hat S. Tymstra Bz[6]), das trockene Reaktionsprodukt, das bisher als Natriumsalicylat $C_6H_4(OH)COONa$ angesprochen wurde, näher untersucht und es sehr wahrscheinlich gemacht, daß in demselben (u. a. wegen seiner Fähigkeit, trockenes Ammoniak zu binden) Phenolnatriumcarbonsäure, $C_6H_4(ONa)COOH$, vorliegt. Dieser Nachweis, der auch bei dem Reaktionsprodukt von CO_2 auf β-Naphtolnatrium (bei 120°) gelang, läßt die Reaktion in einem ganz anderen Lichte erscheinen.

Versuche, das billige o-Kresol des Steinkohlenteers durch direkte Oxydation in Salicylsäure überzuführen, dürften von industrieller Seite schon wiederholt ausgeführt sein[7]). Die Reaktion gelingt namentlich bei Gegenwart von konzentrierten Alkalien und ist von C. Graebe und H. Kraft[8]) unter Verwendung von Ätznatron bzw. Ätzkali und Bleisuperoxyd näher studiert worden. Die Oxydation der CH_3-Gruppen zu COOH verläuft bei Temperaturen von 200 bis 250° meist recht glatt und es lassen sich in dieser „Oxy-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2163. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 347, 106. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2933. — [4]) Dieses Jahrb. XV, S. 438 (1905). — [5]) Journ. Chem. Soc. 89, 1512. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1375; 39, 14. — [7]) Vgl. Ch. Rudolph, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 384. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 793, 2507.

dationsschmelze" nicht nur die drei Kresole in die entsprechenden Oxybenzoësäuren überführen, sondern auch Toluylsäuren in Benzoldicarbonsäuren, die technische Kresotinsäure in 2-Oxyisophtalsäure usw. Auffallend ist das Verhalten von Toluol- usw.-sulfosäuren, bei welchen in der Oxydationsschmelze die Sulfogruppe überwiegend durch Wasserstoff ersetzt wird; so liefert Toluolsulfosäure fast ausschließlich Benzoësäure. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Beobachtung, daß Benzylalkoholsulfosäuren (deren intermediäre Bildung in der Oxydationsschmelze wahrscheinlich ist) schon durch Ätznatron (Kali) allein in sulfofreie Carbonsäuren übergeführt werden.

M. T. Bogert und W. H. Hand[1]) berichten über einige Derivate der 5-Bromanthranilsäure, die sich durch Bromieren von Acetanthranilsäure oder durch Oxydation von 5-Brom-o-acettoluidid gewinnen läßt. Die letztere Methode benutzten E. Noelting und C. Gachot[2]) zur Darstellung von v-Aminoisophtalsäure aus v-Acet-m-xylidid.

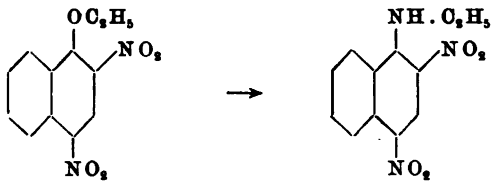
Mono- und Dimethyl-anthranilsäure und -m-aminobenzoësäure wurden von A. Ch. Cumming[3]) dargestellt und auf die Leitfähigkeit ihrer Lösungen untersucht. Am Stickstoff methylierte, benzylierte, phenylierte und naphtylierte Anthranilsäuren beschrieben ferner J. Houben und W. Brassert[4]).

Auf dem Gebiete der Naphtalinchemie sind, wie in früheren Jahren, auch diesmal nur wenige technisch interessante Ergebnisse zu verzeichnen.

Über eine quantitative Bestimmung von Naphtalin im Leuchtgase durch Absorption mit Pikrinsäure machte C. J. Dickenson Gair[5]) nähere Angaben.

Die Reaktion zwischen Naphtalin und Benzylchlorid führt nach J. J. v. Boguski[6]) bei Zusatz einer minimalen Menge Aluminium zu Mono- und Dibenzylnaphtalinen.

Einige neue Derivate des technisch verwendeten Monoäthyl-α-naphtylamins wurden von R. Meldola[7]) dargestellt und beschrieben. Nitroderivate bilden sich überraschend leicht aus Nitro-α-naphtoläthern, so Dinitromonoäthyl-α-naphtylamin:



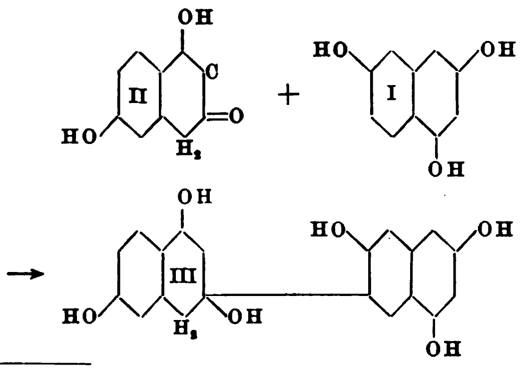
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1476. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 73. — [3]) Proc. Roy. Soc. London 78, A., 103. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3233. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 1279. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2866. — [7]) Journ. Chem. Soc. 89, 1434.

bereits aus Dinitronaphtoläther und Äthylamin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein ganz unerwartetes Resultat hat sich nach den interessanten Untersuchungen von Fr. Sachs[1]) bei der Einwirkung von Natriumamid auf Naphtalin und dessen Derivate ergeben. Die Reaktion verläuft bei Temperaturen von über 200° sehr energisch unter Wasserstoffentwickelung und liefert α-Aminoderivate, so daß hierbei also eine direkte Substitution von α-Wasserstoff durch NH_2 vor sich geht. So resultiert aus Naphtalin selbst (zweckmäßig mit etwas Phenol verdünnt, das hierbei partiell zu Benzol reduziert wird) α-Naphtylamin und 1,5-Diaminonaphtalin; α- und β-Naphtol liefern 1,5- bzw. 1,6-Aminonaphtole, α- und β-Naphtylamin 1,5- bzw. 1,6-Naphtylendiamin. Auch aus den verschiedenen isomeren Naphtolsulfosäuren konnten Aminonaphtole erhalten werden. Die Reaktion verläuft in vielen Fällen so glatt, daß eine technische Verwertung ins Auge gefaßt wurde.

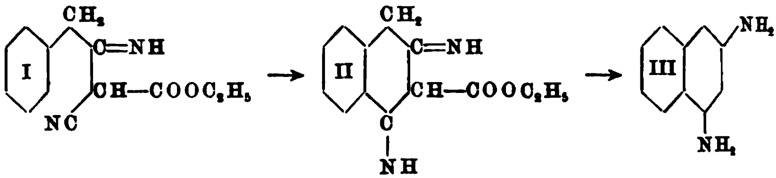
Über Darstellung und Eigenschaften des 1,8-Aminonaphtols berichteten Fr. Fichter und R. Gageur[2]), die überdies die Verbindung durch Darstellung einer großen Zahl von Brom-, Nitro-, Amino-, Azo-, Acetyl- usw. -Derivaten eingehend charakterisierten.

Die Untersuchung des durch seine leichte Aufspaltbarkeit zu m-Kresol(carbonsäure) technisch nicht unwichtigen 1,3,6-Trioxynaphtalins durch R. Meyer und E. Hartmann[3]) ergab u. a. das Resultat, daß die normale, leicht lösliche, farblose Verbindung (I), wie schon früher beobachtet, sehr leicht in eine schwer lösliche übergeht, die jedoch nicht als eine tautomere Form (II), sondern als Polymerisationsprodukt von der Formel eines Hexaoxydihydrodinaphtyls (II) aufzufassen ist, und vielleicht durch Kondensation der Keto- (II) mit der Enolform (I) entsteht.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3006. — [2]) Ibid., S. 3331. — [3]) Ibid. 38, 3945.

Die Bildung eines Naphtalinderivats aus einem Benzolderivat wurde von E. F. J. Atkinson und J. F. Thorpe[1]) bei folgender merkwürdiger Reaktion beobachtet: Natriumcyanessigester vereinigt sich mit Benzylcyanid zu α-Cyan-β-imino-γ-phenyl-n-buttersäureester (I). Durch Einwirkung von H_2SO_4 lagert sich derselbe in 1,3-Diaminonaphtalin-2-carbonsäureester (III) um, aus dem sich durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 1,3-Diaminonaphtalin (III) gewinnen läßt.



Farbstoffe.

Allgemeines.

Bei der Besprechung der vorliegenden Arbeiten über Konstitution und Farbe organischer Verbindungen muß auch in diesem wie in dem vorjährigen Bericht in erster Linie auf A. v. Baeyer hingewiesen werden, der in einem Vortrage in dem Verein deutscher Chemiker in Nürnberg einen Überblick auf die bisherige Arbeitsrichtung gab, sowie eine Zusammenfassung seiner bekannten Arbeiten über Triphenylmethanfarbstoffe und der sich daraus ergebenden Konsequenzen[2]). Es kann kaum geleugnet werden, daß die Anschauungen des letzten Dezenniums in sehr hohem Maße und fast bis zur Einseitigkeit von der Annahme chinoider Konstitution bei aromatischen Farbstoffen beeinflußt wurden, und daß diese lange Zeit ausreichende und fruchtbare Hypothese auch bei Farbstoffen angewandt wurde, die sich ihr nicht ohne einen gewissen Zwang fügten. Aus den Arbeiten von Baeyer ergibt sich, daß selbst in der Triphenylmethanreihe der chinoiden Gruppierung nicht die spezifische Rolle zukommt, die man ihr bisher zugeschrieben hat; die intensiv gefärbten Säuresalze der Trianisyl- usw.-carbinole sind zweifellos nicht chinoider Natur und die Ursache ihrer Färbung muß in Zustandsänderungen der Atomkomplexe bzw. des Methankohlenstoffs gesucht werden. Chemische und physikalische Forschungen berühren und ergänzen sich hier in erfreulicher Weise und A. v. Baeyer konnte mit Befriedigung auf die Übereinstimmung der Ansichten hinweisen, zu denen er auf rein chemischem, W. N. Hartley auf physikalischem

[1]) Proc. Chem. Soc. 21, 307. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1287.

Wege gelangt ist. Letzterer hat vor kurzem in einem Vortrage auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie die Resultate seiner eingehenden Untersuchungen über die ultravioletten Absorptionsspektra (aromatischer Verbindungen) zusammengefaßt [1]). Nach Hartley ist jede Substanz ein Chromogen, die im Ultraviolett ein selektives Absorptionsspektrum zeigt und kann durch Substitution (auxochromer Gruppen) in einen Farbstoff übergeführt werden. Eine Verschiebung der ultravioletten Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums, d. h. das Auftreten einer uns sichtbaren Färbung, kann auch durch eine Kondensation der Kohlenstoffatome, so durch Vereinigung mehrerer Benzolkerne (z. B. durch ein Kohlenstoffatom) bewirkt werden, und während das Benzol durch sechs Absorptionsbänder im Ultraviolett ausgezeichnet ist, zeigt das Triphenylmethan ein breites Band, das schon an der Grenze des Ultraviolett liegt.

Das Studium dieser Verhältnisse ist zweifellos von großer Wichtigkeit, und Arbeiten auf diesem Gebiete sind dankbar zu begrüßen. Hingewiesen sei hier namentlich auf die Untersuchungen von E. Ch. C. Baly, der zusammen mit A. W. Stewart, W. H. Edwards und Ef. Marsden [2]) die Absorptionsspektra zahlreicher organischer Verbindungen untersuchte: α-Diketone der aliphatischen und aromatischen Reihe, Hydrazone des Acetons, Acetophenons, der Nitrobenzaldehyde, Nitrophenole und deren Äther, Isonitrosoverbindungen u. a. m. Auf die zahlreichen Folgerungen, die aus dem Auftreten selektiver Absorption auf die Konstitution gezogen wurden, kann hier nicht ausführlicher eingegangen werden. Bei gewissen auch chemisch reaktionsfähigen Verbindungen wird ein eigentümlicher Vibrationszustand der reaktionsfähigen Gruppen angenommen, eine Erscheinung, die als Isorropesis bezeichnet wird und beispielsweise bei α-Diketonen als ein Schwanken etwa zwischen den Formeln

```
—C=O           —C—O
 |       und    |  |
—C=O           —C—O
```

infolge der Residualaffinitäten der Sauerstoffatome aufgefaßt werden könnte. Derartige „isorropische" Verbindungen zeigen ein Absorptionsband im blauen Teile des Spektrums und sind daher gelb.

Über die ultravioletten Absorptionsspektra des Benzols und seiner Homologen vgl. auch L. Grebe [3]).

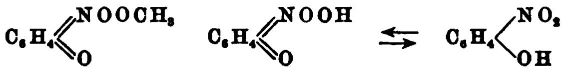
Von diesem Gesichtspunkt aus gewinnt das Studium des Einflusses substituierender „auxochromer" Gruppen auf die Färbung

---

[1]) Chem. News 94, 29, 40. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 33, 126; Journ. Chem. Soc. 89, 514, 982. — [3]) Zeitschr. f. wissensch. Photographie u. Photophysik 3, 376.

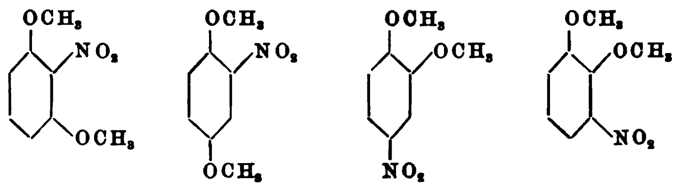
organischer Verbindungen wieder ein erhöhtes Interesse. In physikalischem Sinne ungefärbte Benzolderivate existieren nicht, und es wird ohne weiteres verständlich, wie eine unserem Auge farblos erscheinende Substanz durch bloße Substitution ohne Konstitutionsänderung farbig werden kann.

Durch Umsetzung möglichst trockener, reiner Nitrophenolsilbersalze erhielten A. Hantzsch und H. Gorke[1]) neben den bekannten Nitroanisolen in sehr kleiner Menge leichter lösliche, schwer zu reinigende Substanzen, die schon von Wasser leicht verändert bzw. verseift werden und als aci-Äther chinoider Modifikationen (I) der Nitrophenole aufgefaßt werden sollen.



I II III

Mit dieser Anschauung, die im Hinblick auf das Verhalten anderer aromatischer Nitroverbindungen gegen Alkalien nichts Abnormes hat, würde die intensivere Färbung dieser aci-Äther im Einklang stehen. Experimentell weniger gestützt dürfte jedoch die Folgerung sein, die A. Hantzsch[2]) hieraus für die Farbe der Nitrophenole selbst zieht; er betrachtet nur die farblosen als Nitroderivate, die gefärbten dagegen (o-Nitrophenol) als feste Lösungen von (wenig) aci-Nitrophenol (II) mit (viel) wahrem Nitrophenol (III). Danach sollten die wahren Nitrophenoläther farblos sein, was aber nicht zutrifft. H. Kauffmann[3]) konnte zeigen, daß die relative Stellung der auxochromen Gruppen von wesentlichem Einfluß für das Zustandekommen der sichtbaren Färbung ist und zwar ergibt



gelblich weiß intensiv citronengelb blaßgelb fast farblos

sich auch aus obigen, von Kauffmann untersuchten Verbindungen, daß sich dieser Einfluß in der p-Stellung am meisten, weniger in der o-, und in m-Stellung am wenigsten bemerkbar macht.

Unverkennbar ist namentlich die von Hantzsch bestrittene Färbung des reinen, ganz beständigen Nitrohydrochinondimethyläthers, der sich zwar in Ligroin farblos, in assoziierenden Lösungs-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1073. — [2]) Ibid., S. 1084. — [3]) Ibid., S. 2722, 4237, 4243.

mitteln wie Eisessig aber mit gelber Farbe löst[1]). In Übereinstimmung mit obiger Nitrophenoltheorie nimmt A. Hantzsch[2]) auch in den gelben Salzen der o-Oxybenzaldehyde die Existenz einer chinoiden Form an:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}OH\\COH\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\!\!\langle\begin{array}{l}O\\CHOH\end{array}\right.$$

und stellt den Satz auf: „Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen mit farblosen Metallatomen ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen".

Die zunehmende Erkenntnis der Rolle der auxochromen Gruppen beeinträchtigt aber keineswegs die Bedeutung, die man dem Vorhandensein chinoider Komplexe bei der Mehrzahl der Farbstoffe beilegen muß. Diese scheinen besonders disponiert zu sein bei der Substitution selbst schwächerer Auxochrome intensive Färbungen zu geben und deshalb bleibt nach wie vor das Studium der Chinonverbindungen für die Farbenchemie von größtem Interesse.

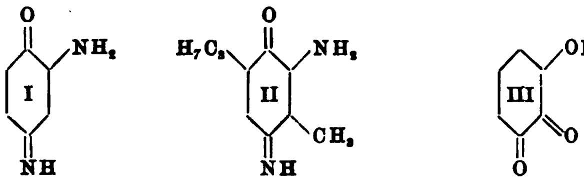
Im Hinblick auf die kaum merkbare Färbung des Chinondiimids mußte es auffallen, daß das bisher als asymmetrisches Dimethylchinondiimid aufgefaßte Oxydationsprodukt des Dimethyl-p-phenylendiamins intensiv gefärbt ist und man hat zur Erklärung dieser Erscheinung die Annahme einer Carbonium- bzw. Azoniumdoppelvalenz gemacht[3]). Nach Ansicht von F. Kehrmann[4]) scheint es sich hier aber eher um eine chinhydronartige Verbindung zu handeln, deren intensive Färbungen bekannt sind. Eine solche intensiv grüne Verbindung tritt beispielsweise als Zwischenstufe bei Übergang des farblosen Phenyldihydrophenazins in sein gelbes Phenazoniumsalz auf.

F. Kehrmann und H. Prager[5]) konnten zeigen, daß die Färbung, welche 2,4-Diaminophenole mit Oxydationsmitteln geben, auf die Bildung von Aminochinonimiden (I) zurückzuführen sei, die in freiem Zustande außerordentlich zersetzlich und kaum isolierbar, in Form ihrer Salze rein dargestellt wurden; die höheren Homologen, namentlich das entsprechende Derivat des Diaminothymols (II) (schwarzrotes Öl) sind etwas stabiler.

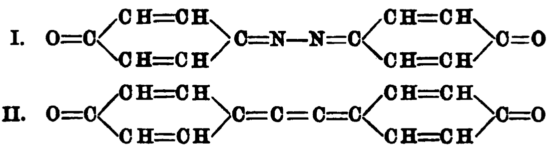
Durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Pyrogallollösung erhielten A. G. Perkin und A. B. Steven[6]) neben anderen Substanzen eine farblose, beizenfärbende Verbindung, $C_8H_4O_3$, die ein Monoacetylderivat liefert und durch Reduktion

[1]) Über den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Intensität und Farbe von Lösungen von konstitutiv unveränderlichen Stoffen vgl. A. Hantzsch und W. H. Glover. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4153. — [2]) Ber. d. deutsch.-chem. Ges. **39**, 3080. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 443 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3777. — [5]) Ibid. **39**. — [6]) Proc. Chem. Soc. **22**, 113.

wieder in Pyrogallol zurückverwandelt wird. Dieselbe wird als Oxy-o-chinon (III) (?) angesprochen.

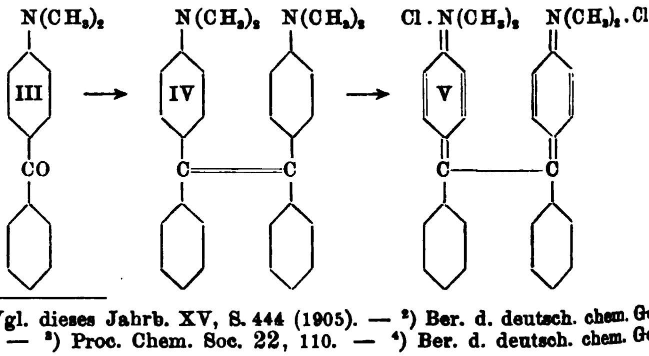


Wichtige experimentelle Beiträge zur Kenntnis der dinuclealen Chinone wurden auch neuerdings von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern geliefert. In weiterer Verfolgung seiner interessanten Untersuchungen über gefärbte chinoide Verbindungen der Diphenylreihe[1]) erhielt R. Willstätter[2]) (zusammen mit R. Benz) durch Anwendung seines Oxydationsverfahrens (PbO_2 bzw. Ag_2O in ätherischer Lösung) auf p-Azophenol das intensiv orangerot gefärbte (in zwei Modifikationen auftretende) Chinonazin (I). Nach demselben Verfahren läßt sich aus p-Dioxystilben das entsprechende Chinon (II) gewinnen:

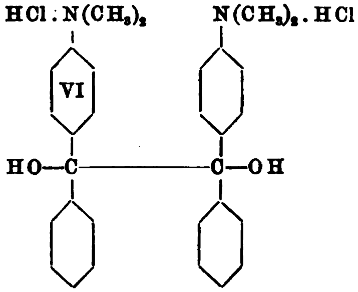


Eine vorläufige Notiz über die Konstitution des Cörulignons brachte J. Moir[3]).

Durch Reduktion von Dimethylamidobenzophenon (III) erhielten R. Willstätter und M. Goldmann[4]) das citronengelbe Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen (IV), dessen farblose Salze durch Oxydationsmittel in tief rot gefärbte, chinoide Verbindungen (V)



[1]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 444 (1905). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 39, 482. — [3]) Proc. Chem. Soc. 22, 110. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3765.



übergehen, die sich auch schon beim Stehen der Salzlösungen des als Zwischenprodukt bei der Reduktion des Benzophenons entstehenden Pinakons (VI) bilden. Die Erscheinungen sind durchaus analog denen beim Übergang der ungefärbten Triphenylcarbinolsalze in die Farbstoffsalze.

Vom Standpunkte der Baeyerschen Carbonium- bzw. Azoniumtheorie war es von großem Interesse, das noch unbekannte Diphenylhydroxylamin auf seine Fähigkeit zu untersuchen, mit Säuren gefärbte Salze vom Typus $(C_6H_5)_2N{\sim}HSO_4$ zu geben. Leider haben bisher alle Versuche, zu einer Synthese dieser Verbindung durch Oxydation von Diphenylamin zu gelangen, kein positives Ergebnis geliefert. A. Uschakow[1]) erhielt mit H_2O_2 in konzentrierter Schwefelsäure amorphe schwarze, zum Teil in Natronlauge lösliche Produkte. H. Wieland und St. Gambarjan[2]) untersuchten die Oxydation mit PbO_2 in Benzollösung und gewannen dabei als Hauptprodukt Tetraphenylhydrazin, das durch seine auffallenden Farbenreaktionen mit Säuren (selbst Eisessig) ausgezeichnet ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß Hand in Hand mit dem Auftreten der intensiven Färbung eine Spaltung des Moleküls einhergeht, die am wahrscheinlichsten durch die Gleichung $(C_6H_5)_2N = N(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2NH + HON(C_6H_5)_2$ ausgedrückt werden kann. Es gelang jedoch nicht, das hierbei vermutlich intermediär auftretende, die Färbung bedingende Diphenylhydroxylamin zu isolieren, da es sofort weiter verändert wird (bei Einwirkung von HCl anscheinend in Chlordiphenylamin). Charakteristische Farbenreaktionen mit H_2SO_4 zeigen auch das p-Nitrosodiphenylhydroxylamin und das aus Dinitrochlorbenzol und Phenylhydroxylamin erhältliche Dinitrodiphenylhydroxylamin, $(NO_2)_2C_6H_3—N.OH—C_6H_5$.

H. Rupe und O. Siebel[3]) machten einige weitere Mitteilungen

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 913. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1499, 3036. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 301.

über Methinammoniumfarbstoffe [1]). Die Verbindung aus p-Aminobenzaldehyd und Aceton $NH_2—C_6H_4—CH = CH—CO—CH_3$, p-Aminobenzalaceton, bildet strohgelbe Blättchen, die von verdünnter Salzsäure mit tiefroter Farbe gelöst werden, wobei vermutlich ein Übergang in das chinoide Salz $ClH_2N = C_6H_4 = CH—CH_2—COCH_3$ angenommen werden muß. Bei weiterem Säurezusatz tritt Entfärbung ein.

R. Moehlau und R. Adam [2]) untersuchten an einer größeren Zahl von Azomethinderivaten (mit der chromogenen Gruppe $—CH = N—$) den Einfluß, den eine gleichzeitig vorhandene $—CH = CH$-Gruppe in der Verbindung, sowie andere auxochrome Gruppen wie NO_2, $N(CH_3)_2$, OH auf die Nuance ausüben. Wie zu erwarten, führt eine Häufung chromogener Gruppen zu einer Farbenvertiefung, was an überaus zahlreichen Verbindungen aus verschieden substituierten Benz- und Zimtaldehyden und aromatischen Basen konstatiert werden konnte.

In nahem Zusammenhange mit diesen Verbindungen steht einer der ältesten künstlichen Farbstoffe, das Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure, falls man seine Konstitution durch die von Piloty vorgeschlagene Formel [3]) ausdrückt:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH—CO \diagdown \\ \diagdown NH—CO \diagup\end{matrix}C(NH_4).N = C\begin{matrix}\diagup CO—NH \diagdown \\ \diagdown CO—NH \diagup\end{matrix}CO$$

R. Möhlau und H. Litter [4]) konnten einige weitere Beobachtungen zur Stütze dieser Anschauung beibringen und beschrieben einige Azomethine aus Diketonen und Aminophenolen sowie die gefärbten Kondensationsprodukte aus aromatischen Mono- und Diaminen mit Alloxan (bzw. Alloxantin).

Im Anschluß an früher referierte Arbeiten [5]) brachte H. Stobbe [6]) zusammen mit R. Eckert [7]), A. Küllenberg [8]), Th. Badenhausen [9]) weitere Angaben über zahlreiche neue sogenannte Fulgensäuren von der Formel

$$\begin{matrix} {R \atop R^1}>C=C—COOH \\ \quad\quad | \\ {R^2 \atop R^3}>C=C—COOH \end{matrix}$$

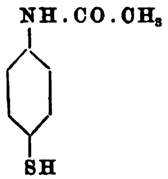
in welcher R, R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, Alkyl- oder Furylgruppen, Phenyl-, Nitro- oder Methoxylphenylreste usw. bedeuten. In allen

---

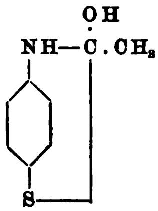
[1]) Vgl. dieses Jahrb. XIV, S. 461 (1904). — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 377. — [3]) Dieses Jahrb. XIV, S. 491 (1904). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 449, 472. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 444 (1905). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 292. — [7]) Ibid. 38, 4075. — [8]) Ibid., S. 4081, 4087. — [9]) Ibid. 39, 761, 769.

Fällen tritt beim Übergang dieser Fulgensäuren in ihre Anhydride (Fulgide) eine bedeutende Vertiefung des Farbtones ein und es konnte in interessanter Weise, auch spektroskopisch, der Einfluß nachgewiesen werden, den Furyl- oder Phenylgruppen bzw. deren Substituenten auf die Verschiebung des Absorptionsspektrums ausüben.

Die Existenz zweier verschieden gefärbter Modifikationen beobachtete O. Himberg[1]) an den Acetyl- bzw. Benzoylderivaten des p-Aminophenylmercaptans und versuchte dieser Erscheinung durch die Annahme der nachstehenden Strukturformeln Ausdruck zu geben:



farblos



gelb

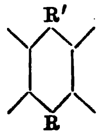
Das Verhalten einer Anzahl organischer Farbstoffe gegen flüssige schweflige Säure, die hierbei als indifferentes Lösungsmittel wirkt, wurde von E. Grandmougin[2]) untersucht. Die Nuancen der Lösungen ähneln denen in Essigsäure.

Wie die Färbung einer organischen Verbindung ist auch ihr Fluorescenzvermögen eine konstitutive Eigenschaft, die bei aromatischen Verbindungen von Zustandsänderungen des Benzolkerns abhängt. Jede Substitution bewirkt Zustandsänderungen, die sich nicht nur an der Verschiebung der Absorptionsspektren, sondern Hand in Hand damit auch an dem Auftreten magnetooptischer Anomalien erkennen lassen.

H. Kauffmann[3]) hat seine interessanten Untersuchungen über fluorogene Gruppen weiter fortgesetzt und überdies die bisherigen Beobachtungen auf diesem Gebiete in einer eigenen Broschüre der Ahrendschen Sammlung[4]), „Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution", in lichtvoller Darstellung zusammengefaßt.

Dasselbe Thema, Wirkung „auxoflorer" und „batoflorer" Gruppen behandelten auch L. Francesconi und G. Bargellini[5]) unter Beibringung neuen experimentellen Materials; endlich wies J. Formanek[6]) darauf hin, daß die fluorescierenden Farbstoffe durch das Vorhandensein einer ringförmigen Atomgruppierung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2427. — [2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 383. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 344, 30. — [4]) Stuttgart 1906. — [5]) Atti R. Acad. Lincei Roma 15, II, 184. — [6]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 142.



ausgezeichnet seien und zwei auxochrome Gruppen in p-Stellung zum Fundamentalelement enthalten. Auf die zahlreichen interessanten Details dieser Arbeiten kann in diesem Referat nur hingewiesen werden.

Azofarbstoffe.

Von den Arbeiten über die Konstitution der zur Herstellung von Azofarbstoffen erforderlichen Diazoverbindungen sei hier abgesehen und nur auf diejenigen ihrer Reaktionen und Zersetzungen hingewiesen, die für die Azofarbengewinnung von Interesse sind.

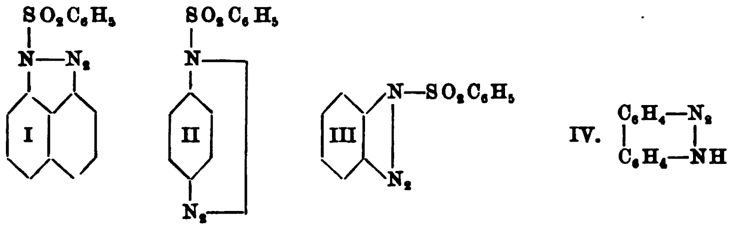
Im Hinblick auf die Analogien zwischen Kalium- und Diazoniumsalzen untersuchten D. Vorländer[1]) und K. A. Hofmann und H. Arnoldi[2]) das Verhalten gegen Überchlorsäure und konstatierten die Bildung von kristallisierten explosiven Diazoniumperchloraten $X—N_2.ClO_4$, deren Schwerlöslichkeit aber nicht groß genug ist, um sie zur quantitativen Abscheidung von Überchlorsäure zu benutzen.

J. C. Cain und G. M. Norman[3]) setzten ihre Versuche über die Zersetzlichkeit von Diazoniumlösungen gegen Wasser fort und stellten bei verschiedenen Verbindungen die Bedingungen fest, unter denen sich die entsprechenden Phenole bilden bzw. wegen Eintritt komplexer anderer Reaktionen nicht bilden. Auffallend beständig ist die von G. Th. Morgan und W. O. Woolton[4]) beschriebene Diazoniumverbindung des Benzoyl-p-phenylendiamins. Dieselben wiesen auf die Fähigkeit der Diazoniumsalze hin, mit Quecksilberacetamid $Hg(NHCOCH_3)_2$ beständige wasserlösliche Additionsprodukte zu liefern. Die Diazoniumsalze des Benzolsulfo-p- und o-phenylendiamins gehen beim Versetzen mit Acetat in Azimide über, worüber G. Th. Morgan und F. M. G. Micklethwait[5]) ausführlich berichten. Die gleiche Reaktion zeigt auch die Diazoverbindung des Benzolsulfo-1,8-napthylendiamins sowie des Benzolsulfoderivats des o-Aminobenzylamins, deren Azimide in folgender Weise geschrieben werden (I, II,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2713. — [2]) Ibid., S. 3146. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 16; vgl. dieses Jahrb. XV, S. 448 (1905). — [4]) Proc. Chem. Soc. 22, 23. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2869; Journ. Chem. Soc. 89, 4, 1158; Proc. Chem. Soc. 22, 174; vgl. auch dieses Jahrb. XV, S. 451 (1905).

III). Die entsprechenden Azoderivate mit β-Naphtol sind durch die Gruppe —SO_2—NH— befähigt, Salze zu bilden.



Als Azimidoverbindungen des Benzidins (IV) und seiner Derivate fassen W. Vaubel und O. Scheurer[1]) die Substanzen auf, welche beim Diazotieren von Benzidin mit Essigsäure und einem Molekül Nitrit als braune amorphe Niederschläge entstehen (D. R.-P. 51 576) und beim Verkochen mit Wasser in Amidooxydiphenyl übergehen.

Eine von dem bekannten Diazoaminobenzol abweichende isomere Verbindung (die sich hauptsächlich durch dunklere Färbung und Neigung zur Bildung von Harzen bei Umsetzungen auszeichnet!) will E. Orlow[2]) bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitrit auf eine essigsaure Lösung von 2 Mol. Anilin erhalten haben.

G. Th. Morgan und A. Clayton[3]) untersuchten das symmetrische Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol $C_6H_2(CH_3)_2(NHCH_3)_2$ auf seine Fähigkeit, mit Diazoniumsalzen Diazoaminoverbindungen zu liefern, fanden aber, daß bei der Kombination mit Nitrodiazobenzol zum größten Teil ein normaler o-Azofarbstoff entsteht, dessen Bildung also durch die symmetrische Dimethylierung der beiden NH_2-Gruppen nicht gehindert wird.

L. Vignon[4]) erhielt identische Diazoaminoverbindungen bei der Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Anilin, wie von Diazobenzol auf Benzidin bei Gegenwart von Acetat. Beim Erwärmen mit Anilin und Anilinchlorhydrat tritt Umlagerung ein im Sinne der Formeln:

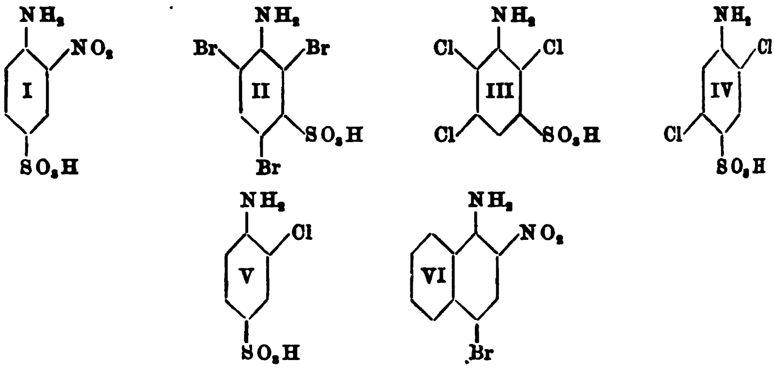
$$\begin{array}{l} C_6H_4—N_2—NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4—N_2—NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4—N_2—C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4—N_2—C_6H_4NH_2 \end{array}$$

Der lockernde Einfluß, den eine Diazoniumgruppe auf o-ständiges Halogen wie auf die Nitro- oder Sulfogruppe ausübt, ist schon wiederholt beobachtet und auch technisch fruktifiziert worden, denn

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 61. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 587. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 1054. — [4]) Compt. rend. 142, 582; Bull. Soc. Chim. 35, 313.

beim Behandeln solcher Diazoverbindungen mit Bicarbonat- oder Acetatlösungen werden die genannten Substituenten gegen Hydroxyl ausgetauscht und die entstehenden Phenol-o-diazoniumverbindungen können zu wertvollen nachchromierbaren Azofarbstoffen kombiniert werden. E. Noelting und M. Battegay[1]) konnten einen glatten Verlauf dieser Reaktion an den Diazoderivaten nachstehender Verbindungen (I bis III) konstatieren:



während IV und V sich nur unvollständig in die entsprechenden diazotierten o-Aminophenole umsetzen. Einen analogen Ersatz der Nitrogruppe durch OH beobachtete auch R. Meldola[2]) an der Diazoverbindung des 4-Brom-2-nitro-1-naphtylamins (VI). Vgl. ferner E. Bamberger[3]), Überführung von 2,4,6-Tribromanilin in 3,5-Dibromaminophenol.

Bei der Einwirkung von SO_2 auf Diazobenzol- und Diazotoluollösungen beobachtete J. Tröger[4]) die Bildung einer roten Sulfosäure. Nach eingehender Untersuchung der Reaktion im Verein mit W. Hille, P. Vasterling, G. Warnecke, H. Schaub, H. Berlin und M. Franke[5]) scheint es (auch infolge der Reaktionsfähigkeit mit aromatischen Aldehyden usw.) wahrscheinlich, daß hier eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5-N_2-C_6H_4-NH-NH.SO_3H$ vorliegt.

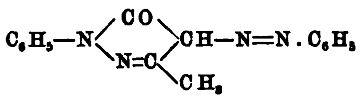
Die reduzierende aufspaltende Wirkung von Phenylhydrazin auf Oxyazoverbindungen[6]) wurde von E. Puxeddu[7]) noch an verschiedenen Azoderivaten konstatiert und eignet sich namentlich zur präparativen Darstellung von Amidooxybenzoësäuren aus Azoderi-

---

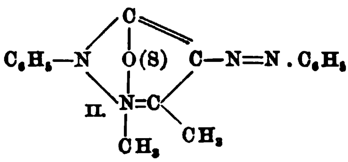
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 78. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 156. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4249. — [4]) Dieses Jahrb. XIII, S. 441 (1903). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 72, 511; Arch. d. Pharm. 244, 302 ff. — [6]) Dieses Jahrb. XV, S. 451 (1905). — [7]) Gazz. chim. ital. 36, II, 87, 305.

vaten der Oxybenzoësäuren. Für die gleichen Zwecke empfiehlt E. Grandmougin[1]) Hydrosulfit als Reduktionsmittel. Über die elektrolytische Reduktion von Azobenzol vgl. P. Farup[2]). Die schon öfter beobachtete Bildung von im Benzolkern chlorierten Azoderivaten bei der Einwirkung von Salzsäure läßt sich nach M. Busch[3]) durch intermediäre Addition von HCl und Umlagerung der Gruppe —NCl—NH— (ähnlich der Bildung von Chlorderivaten aus $—N{<}^{Cl}_{COCH_3}$-Verbindungen) erklären.

Auf dem Gebiete der gemischten fettaromatischen Azofarbstoffe, unter denen bekanntlich die Derivate des Phenylmethylpyrazolons technisch das meiste Interesse beanspruchen, ist bei einigen Verbindungen noch immer die Frage strittig, ob sie als wahre Azokörper oder als Hydrazone aufzufassen seien. A. Eibner und O. Laue[4]) glauben die Bildung von Perbromiden als ein Charakteristikum der Azogruppe betrachten zu dürfen und schreiben deshalb dem Phenylmethylpyrazolon-azobenzol und dem Tartrazin (bei deren Bromierung in Chloroform gleichzeitig auch Kernsubstitution eintritt) die Formeln von Azoderivaten (I) zu



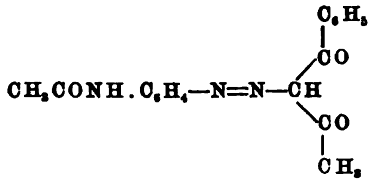
I.

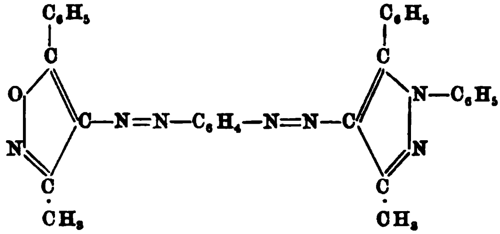


II.

Die Darstellung von Azoderivaten des Antipyrins gelingt auf direktem Wege nicht. A. Michaelis und H. Schlecht[5]) erhielten das Antipyrinazobenzol (II) durch Methylierung von I mit Dimethylsulfat, das entsprechende Thiopyrinazobenzol durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols. Azoderivate der Pyrazo- oder Phenylisoxazole können nach C. Bülow und F. Busse[6]) auch erhalten werden, wenn man Diazoverbindungen mit 1,3-Diketonen, z. B. Benzoylaceton (III) kuppelt und auf derartige Azoderivate Phenylhydrazin oder Hydroxylamin einwirken läßt. Geht man dabei von diazotiertem Acetyl-p-phenylendiamin aus, so kann man die Operationen nach Abspaltung der Acetylgruppe wiederholen und zu gemischten Diazokombinationen mit heterocyklischen Komponenten gelangen (z. B. IV):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2494. — [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 54, 231; Pharmacia 3, 1. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1395. — [4]) Ibid., S. 2022. — [5]) Ibid., S. 1954. — [6]) Ibid., S. 2459, 3861.

III. 

IV. 

Über die Einwirkung von **Diazobenzolimid** auf Phenylmethylpyrazolon vgl. R. v. **Walther** und O. **Rothacker**[1]), über **Cyklopentadienazobenzol** aus Cyklopentadien und Benzoldiazoniumchlorid A. **Eibner** und O. **Laue**[2]).

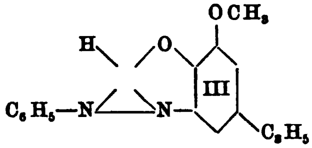
Die von R. **Baumert**[3]) beschriebenen Azoderivate der **Pyridinreihe** sind rein aromatische, vom p-Amidostilbazol $C_5H_4N—CH = CH.C_6H_4—NH_2$ abgeleitete; wirkliche Azoderivate des Pyridins und Chinolins sind bisher aus Diazoverbindungen und 1, 3, α, γ-Dioxypyridinen (chinolinen) erhalten worden.

Die Frage nach der Konstitution rein aromatischer **Oxyazoverbindungen** ist schon wiederholt diskutiert worden. Bei der Einwirkung von Phenyl- usw.- hydrazinen auf die Chinone der Naphtalinreihe entstehen bekanntlich die nämlichen Produkte, wie bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Naphtole, die sich (bei den meisten Reaktionen) wie typische **Azokörper** verhalten. Benzochinone werden von diesen Hydrazinen einfach reduziert, jedoch fanden W. **Borsche** und K. A. **Ockinga**[4]), daß die Reaktion auch hier in demselben Sinne verläuft, wenn man **acylierte** Hydrazine, z. B. Benzoylhydrazin, $NH_2—NH.COC_6H_5$, Hippurylhydrazin oder Formylhydrazin einwirken läßt. Die entstehenden Verbindungen (I) stellen sich in ihrer Unempfindlichkeit gegen Hydroxylamin und Hydrazine durchaus den Oxyazokörpern an die Seite. Dagegen dürften die Einwirkungsprodukte der genannten Hydrazine auf **Chinonoxime**[5]) als wahre **Chinonoximhydrazone** II aufzufassen sein.



[1]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 207. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2022. — [3]) Ibid., S. 2971. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 340, 85. — [5]) Ibid. 243, 176.

Die Verhältnisse liegen jedoch durchaus nicht immer eindeutig und in Fällen, in denen eine Verbindung tautomer reagiert, geben die bisherigen Struktionsformeln kein genügendes Bild ihrer Konstitution wieder. E. Puxeddu und G. Oddo[1]), die die Azoderivate des Eugenols und Isoeugenols untersuchten, wollen denselben weder die Formel wahrer Azokörper, noch die von Chinonhydrazonen zuerteilen, da sie unter anderen mit Jodalkyl und Natriummethylat O-Alkylderivate, beim Acylieren aber N-Acylderivate liefern. Diese und ähnliche Verhältnisse sollen durch eine „mesyhydrische" Formel (III) des freien Azoeugenols ihren Ausdruck finden, die hier nur wiedergegeben, aber nicht diskutiert werden soll.



Die Verbrennungswärme einer größeren Anzahl von Azofarbstoffen fand P. Lemoult[2]) in Übereinstimmung mit der Azoformel.

Über Ammoniumazobasen, namentlich die aus Dimethylaminoazobenzol und Halogenalkyl entstehenden Trimethylammoniumsalze, $C_6H_5—N = N—C_6H_4 . N<^{(CH_3)_3}_{Cl}$, welche Wolle und Seide nicht färben (übereinstimmend mit den Beobachtungen an sogenannten Janusfarben), brachten D. Vorländer, A. Logothetis und A. J. Perold[3]) ausführliche Mitteilungen. Die freie, stark alkalisch reagierende Base $C_6H_5—N_2—C_6H_4—N<^{(CH_3)_3}_{OH}$ spaltet schon beim Stehen Trimethylamin ab und auch ihre Salze sind leicht zersetzlich.

Durch Kombination von Cyananilin, $C_6H_5—NH—CN$, mit Diazoverbindungen erhielt A. Pierron[4]) die entsprechenden Azoderivate ($C_6H_5—N = N—C_6H_4—NH . CN$, Benzolazo-p-phenylcyanamin), die auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aminoazokörper entstehen und sich bei Einwirkung von Säuren in die zugehörigen Harnstoffderivate ($CH_5—N=N—C_6H_4NH—CO—NH_2$) umwandeln lassen.

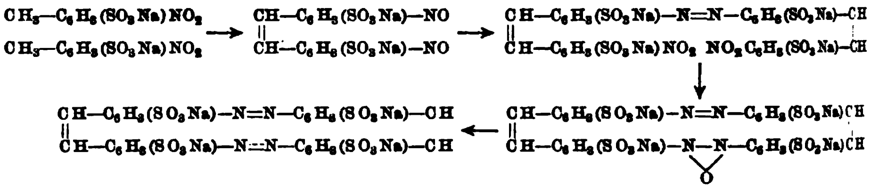
Beizenfärbende Azofarbstoffe aus Aminoisophtalsäure beschrieben E. Nölting und C. Gachot[5]).

Im Anschluß an die Chemie der Azofarbstoffe sei hier auf die eingehenden Untersuchungen hingewiesen, die A. G. Green und P. F. Crosland[6]) über die Konstitution der Handelsfarbstoffe

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 15, 11; Gazz. chim. ital. 36, II, 1, 87. — [2]) Compt. rend. 143, 603. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 345, 304. — [4]) Compt. rend. 143, 340. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 73. — [6]) Proc. Chem. Soc. 22, 256; Journ. Chem. Soc. 89, 1602.

Direktgelb 8 G und 4 G (Clayton, Aniline Co) und Mikadoorange (A. Leonhardt) aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure und Alkalien (ev. mit nachheriger Reduktion) angestellt haben.

Es wird angenommen, daß bei der Bildung dieser wichtigen Farbstoffe zunächst entstehende Dinitrosostilbendisulfosäure sich in das gelbstichigste Produkt dieser Gruppe, in Dinitroazodistilbendisulfosäure verwandelt und letztere bei der Reduktion in die mehr orange gefärbten Azoxy- und Azoderivate übergeht.



Die zur Überführung der einzelnen Farbstoffe in Diaminostilbendisulfosäure notwendige Wasserstoffmenge wurde durch Titration mit Titanchlorür bestimmt, die Äthylengruppen durch Oxydation mittels Permanganat zu Nitro-, Azo- bzw. Azoxybenzaldehydsulfosäuren.

Die drei isomeren Nitroazobenzaldehyde erhielten F. J. Alway und R. A. Gortner[1]) durch Kondensation von p-Nitrosobenzaldehyd mit den drei Nitranilinen.

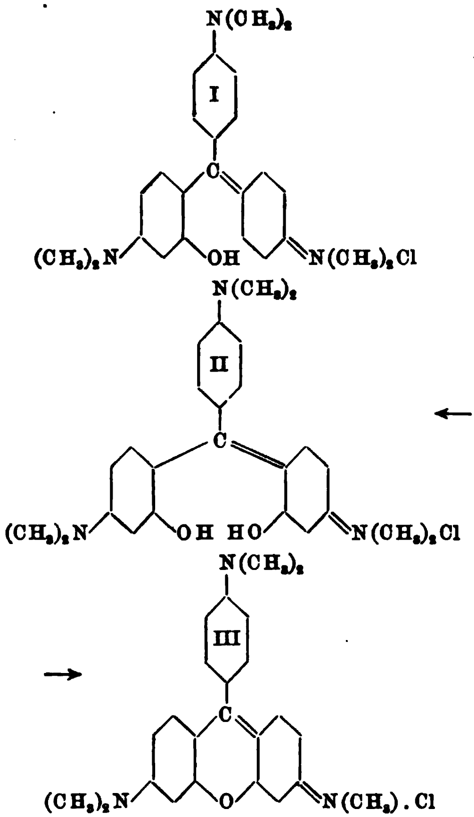
Triphenylmethanfarbstoffe.

Über den Einfluß, welchen substituierende Gruppen auf die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen ausüben, lagen bereits eine Anzahl älterer Beobachtungen vor. E. Nölting hat dieselben zusammen mit P. Gerlinger[2]) in dankenswerter Weise ergänzt und in einer ausführlichen Arbeit die o, m- und p-Substitionsprodukte des Malachitgrüns, ausgehend von den drei isomeren Toluylaldehyden, Chlor-, Sulfo- und Methoxybenzaldehyden, beschrieben. Danach ist der Einfluß der Methoxygruppe auf die Nuance sehr gering, etwas stärker der der Methylgruppe. Die Nitrogruppe ist in der m-Stellung fast ohne Einfluß, verschiebt in der p-Stellung die Nuance nach Gelb, in der o-Stellung nach Blau. Noch stärker bläuend wirkt o-Chlor (im Setocyanin).

o-Oxy- und o, o-Dioxyhexamethylfuchsin (I, II) wurden durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol bzw. von Dimethyl-p-aminobenzaldehyd mit Dimethyl-m-aminophenol erhalten:

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 36, 510. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2041.



I und II sind violettstichige, blaue Farbstoffe. Durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 läßt sich die Leukoverbindung von II in das Dimethyl-p-aminoderivat des Rosamins (III) überführen, dessen blaurote Nuance von der des Rhodamins nicht erheblich differiert.

Fr. Reitzenstein und J. Rothschild[1]) untersuchten den Einfluß, den eine Verkettung zweier Triphenylmethanfarbstoffe durch den Glutaconrest C_5H_5 auf ihre Intensität ausübt und konstatierten dabei eine Vertiefung der Nuance und einen etwas klareren Farbenton. Verbindungen von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH-C_6H_4.N=CH-CH=CH-CH=$$

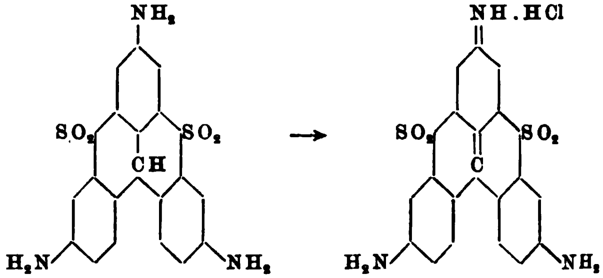
$$=CH-\overset{H\ \ Cl}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H-C_6H_4-CH<\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$$

---

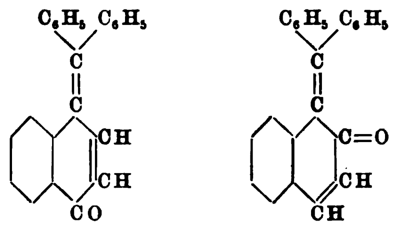
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 192.

wurden erhalten durch Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die isomeren Aminoleukomalachitgrünfarbstoffe und deren Homologe; durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd entstehen daraus die entsprechenden grün bis blau färbenden Farbstoffe. Zwei o-ständige Methylgruppen bedingen auch hier eine Schwächung der Intensität[1]).

Wie schon vor einiger Zeit von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) gefunden wurde, lassen sich Leukaniline durch rauchende Schwefelsäure in Derivate überführen, die bei der Oxydation blaue basische Farbstoffe liefern. Durch Untersuchung dieser interessanten Reaktion, die besonders bei den homologen Leukanilinen (Neufuchsin) glatter verläuft, konnte J. Schmidlin[3]) zeigen, daß es sich hierbei um Bildung von Disulfonderivaten handelt, die am besten auf elektrolytischem Wege in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt werden. Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bilden sich Trisulfosäuren dieser Disulfone, die sich aus stark schwefelsaurer Lösung mit 4 Mol. H_2O in einer farblosen[4]), mit Wasser blau werdenden Form abscheiden:



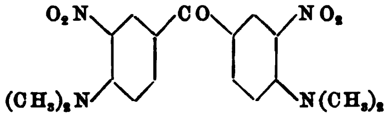
Als Derivate des Diphenylnaphtylmethans scheinen die interessanten Verbindungen aufzufassen zu sein, welche G. W. Clough[5]) bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf α- und β-Naphtolnatrium erhielt und denen er folgende Formeln zuschreibt, die ihre gelbe bzw. rote Farbe motivieren würden:



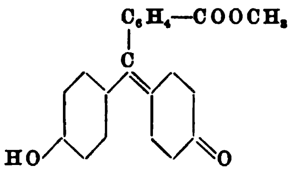
[1]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 454 (1905). — [2]) Ibid. IX, S. 400 (1899); D. R.-P. 100 556. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4204. — [4]) Vgl. dieses Jahrb. XIV, S. 472 (1904). — [5]) Proc. Chem. Soc. 22, 109; Journ. Chem. Soc. 89, 771; vgl. auch A. G. Strimptor; Chem. News 94, 13.

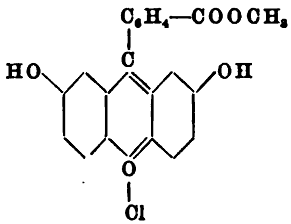
Eine bequeme, 70 bis 80 Proz. Ausbeute liefernde Darstellungsmethode für Triphenylmethan durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Chloroform beschrieb A. Reychler[1]).

Die bei der Nitrierung von Tetramethyldiaminobenzophenon in H_2SO_4 entstehenden Mono- und Dinitroverbindungen sind nach A. Kliegl[2]) als 3- bzw. 3,3'-Derivate aufzufassen:



Zu der noch immer nicht befriedigend gelösten Frage nach der Konstitution der gefärbten Phtaleïnderivate haben A. G. Green und P. E. King[3]) einen interessanten experimentellen Beitrag geliefert. Es gelang ihnen durch Behandeln einer mit Chlorzink gesättigten methylalkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn mit Chlorwasserstoff einen roten kristallinischen Ester zu erhalten, der bereits von Wasser und Alkohol schnell verseift und dabei farblos wird. Etwas beständiger ist die rote Verbindung aus Hydrochinonphtaleïn und Methylalkohol und Salzsäure. In Übereinstimmung mit früher entwickelten Theorien werden diese Substanzen in folgender Weise formuliert:





Die Bildung von leicht zerfallenden Mineralsäureadditionsprodukten ist bekanntlich bei Phtaleïnen schon wiederholt beobachtet worden. G. Heller und O. Langkopf[4]) konnten aus Galleïn und Oxyhydrochinonphtaleïn salzsaure und chromwasserstoffsaure „Salze" erhalten, die mit Alkohol bzw. Aceton zusammen kristallisieren.

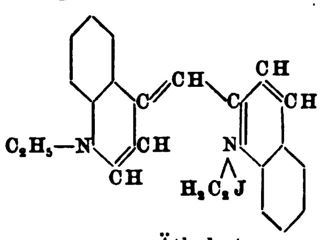
Im Anschluß an bereits referierte Untersuchungen[5]) beschrieben E. Nölting und K. Dziewonski[6]) einige weitere Aporhodaminderivate. Auf die Fluoresceïne und Difluoresceïne aus Pyromellithsäure und Mellithsäure, die von O. Silberrad[7]) bearbeitet wurden,

[1]) Bull. Soc. Chim. 35, 737. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1266. [3]) Ibid., S. 2368. — [4]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 255. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 459 (1905). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2744. — [7]) Proc. Chem. Soc. 22, 251; Journ. Chem. Soc. 89, 1787.

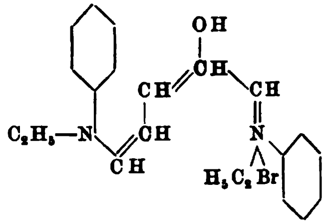
sowie auf die fluoresceïnartigen Kondensationsprodukte aus Benzil und Resorcin von H. v. Liebig[1]) sei hier nur hingewiesen.

Chinolin und Akridinfarbstoffe.

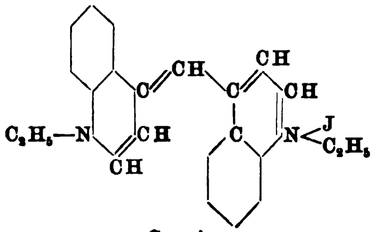
Hinsichtlich der Konstitution der sensibilisierenden Farbstoffe der Cyaninreihe aus Chinolin-, α- und γ-Methylchinolinjodalkylaten wurde bereits ein Zusammenhang vermutet[2]) mit den sogenannten Furfurolbasen von Stenhouse. Weitere Untersuchungen von W. König[2]) haben die Zinckesche Auffassung dieser Farbstoffe als Dianilide usw. des Oxyglutaconaldehyds bestätigt und überdies ergeben, daß bei der Einwirkung von Anilin und Monomethylanilin auf Furfurakroleïn (statt auf Furfurol) infolge der Verlängerung der chromophoren Kohlenstoffkette um zwei Methingruppen Farbstoffe von tieferer Nuance (blau) auftreten. Diese könnten den blauen Cyaninen aus Lepidin entsprechen, während das sogenannte Äthylrot aus Chinaldin mit einem Furfurolfarbstoff in Parallele zu stellen wäre. W. König[3]) nimmt an, daß die Chinolinfarbstoffe 2 H weniger enthalten als Miethe und Book angeben und schlägt vor, die Verwandtschaft der beiden Farbstoffgruppen durch folgende Formeln auszudrücken:



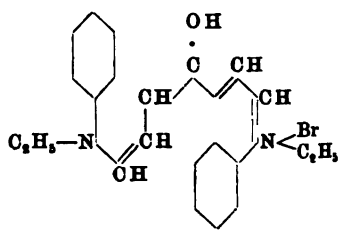
Äthylrot



Farbstoff aus Monoäthylanilin und Furfurol



Cyanin



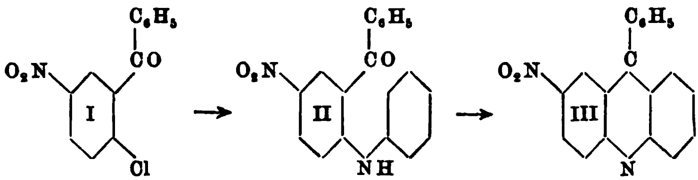
Blauer Farbstoff aus Methylanilin und Furfurakroleïn

[1]) Journ. f. prakt. Chem.; vgl. Jahrb. XIII, S. 455 (1903). — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 460 (1905). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 72, 555; 73, 100.

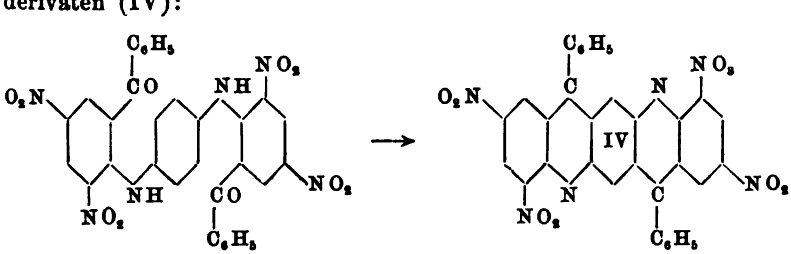
Im Anschluß an die Zinckeschen Arbeiten über die Reaktion von Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Anilin untersuchten Fr. Reitzenstein und J. Rothschild[1]) die Reaktion zwischen Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Benzidin(sulfosäuren), sowie zwischen Dichlordinitrobenzol und 2 Mol. Pyridin.

Über Akridinderivate liegen diesmal eine recht erhebliche Anzahl von Arbeiten vor, die allerdings meist auf früheren Untersuchungen, namentlich von Fr. Ullmann, basieren und wenig prinzipiell Neues bringen.

Nitroderivate des Phenylakridins wurden von Fr. Ullmann und H. N. Ernst[2]) auf folgendem neuem Wege erhalten. o-Chlornitrobenzophenon (I) (aus o-Chlornitrobenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$) gehen beim Erhitzen mit Anilin und Pottasche in 2-Anilidonitrobenzophenon über, das durch Entziehung von Wasser (mittels H_2SO_4) Nitrophenylakridin (III) liefert. Die beiden letzten Operationen können auch in eine zusammengezogen werden.



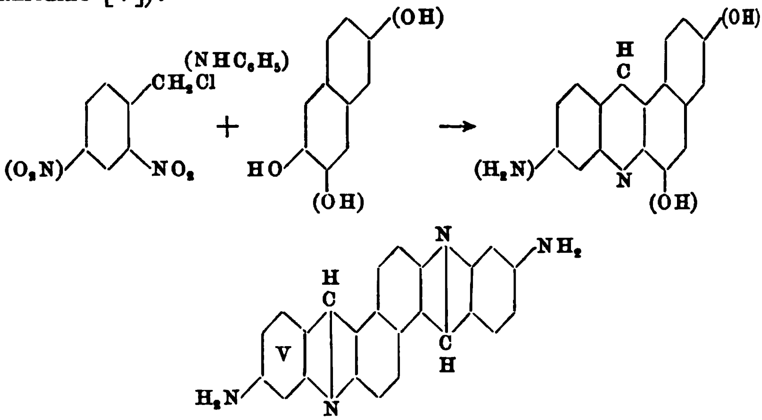
Ersetzt man bei obiger Synthese das Benzol durch Anisol, das Anilin durch α- und β-Naphtylamin, Anisidin oder p-Phenylendiamin, so entstehen die entsprechend substituierten Phenylakridine. Endlich erhält man nach Fr. Ullmann und S. Broido[3]) durch Verwendung von Dinitro-o-chlorbenzophenon (aus der sehr reaktionsfähigen Dinitro-o-chlorbenzoësäure) Dinitrophenylakridine und gelangt auch bei Einwirkung von 2 Mol. desselben auf p-Phenylendiamin ceteris paribus zu sogenannten Chinakridinderivaten (IV):



---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 257. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 298. — [3]) Ibid., S. 356.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen haben C. Baezner[1]) im Verein mit J. Georgiew und A. Gardiol die Synthesen von Naphtakridinfarbstoffe durch gemeinsame Reduktion von o-Nitrobenzylchlorid und β-Naphtol weiter ausgearbeitet. Das Nitrobenzylchlorid kann hierbei durch Nitrobenzylanilin oder Dinitrobenzylchlorid, das β-Naphtol durch 2,3- und 2,6-Dioxynaphtalin ersetzt werden. In letzterem Fall kann die Akridinbildung an demselben Molekül zweimal vor sich gehen (Diaminonaphtylenakridine [V]):

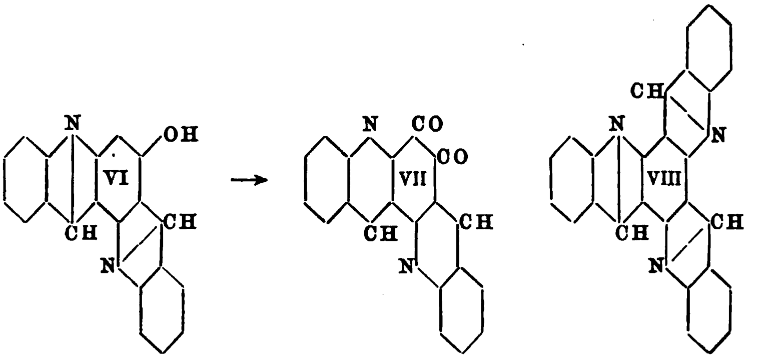


Durch Erhitzen von α- und β-Naphtylamin mit Methylenchlorid(-jodid, Benzalchlorid) erhielten A. Senier und P. C. Austin[2]) verschiedene isomere (Phenyl-)Dinaphtakridine. A. E. Dunstan und J. A. Stubbs[3]) gewannen durch Erhitzen von p-Brombenzoësäure mit Diphenylamin und Chlorzink 9-p-Brom-Phenylakridin.

Bei Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf Phloroglucin in verdünnter wässeriger Lösung hatten P. Friedlaender und Eliasberg schon vor längerer Zeit 1,3-Dioxyakridin erhalten. St. v. Niementowski[4]) fand im Anschluß an seine Untersuchungen über die Kondensation von Phloroglucin mit Anthranilsäure, daß sich die Reaktion am Phloroglucinmolekül wiederholen läßt und durch Zusammenschmelzen von Phloroglucin mit 2 und 3 Mol. o-Amidobenzaldehyd Verbindungen entstehen, die er als Oxychinakridin (VI) bzw. Phlorchinyl (VIII) bezeichnet. Oxychinakridin besitzt eine phenanthrenartige Struktur, da es bei der Oxydation in ein o-Diketon, das 3,4-Diketo-β-chinakridin (VII) übergeführt werden kann.

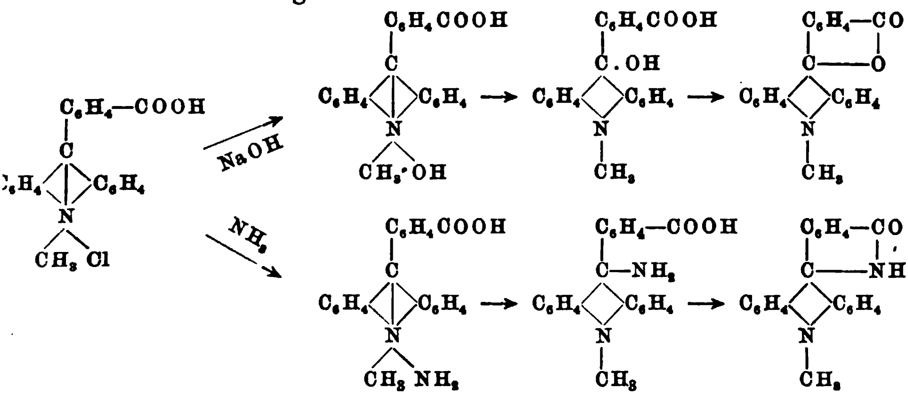
---

[1]) Dieses Jahrb. XIV, S. 477 (1904); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2438, 2623, 2650. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 240; Journ. Chem. Soc. 89, 1387. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2402. — [4]) Ibid., S. 385.



Auch die Konstitution der Ammoniumbasen der Akridinreihe ist im abgelaufenen Jahr mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.

H. Decker und C. Schenk[1]) fanden, daß die quaternären Salze der Phenylakridincarbonsäure, die durch Alkalien, wohl unter intermediärer Bildung von n-Methylphenylakridanolcarbonsäure, in ein Lacton übergehen, mit Ammoniak ein Lactam liefern, für dessen Entstehung die intermediäre Bildung eines Ammoniumamids angenommen wird:

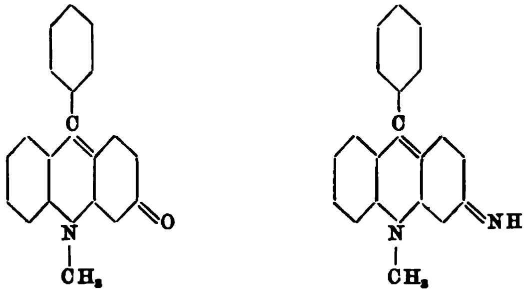


Carboxylfreie Phenylakridiniumbasen gehen mit Alkalien in Akridanole über, die sich wie die entsprechenden Triphenylcarbinole sehr leicht an der Hydroxylgruppe methylieren lassen (A. Schmid und H. Decker[2]).

Enthält das Akridinmolekül gleichzeitig NH_2- oder OH-Gruppen in p-Stellung zum Kohlenstoff 9, so tritt nach den Untersuchungen

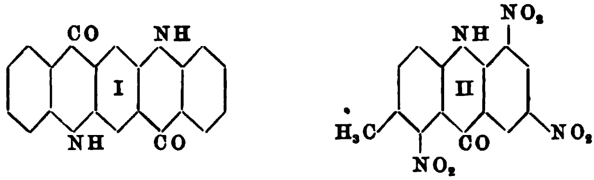
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 748. — [2]) Ibid., S. 933.

von A. E. Dunstan, R. O'F. Oakley und Th. Hewitt[1]) chinoide Bindung ein unter Bildung von Verbindungen nachstehender Struktur (bzw. deren Substitutionsprodukten):



Für die Ermittelung dieser Verhältnisse wurden von den genannten Forschern ad hoc eine große Zahl passend substituierter Akridine dargestellt, deren einzelne Beschreibung hier zu weit führen würde.

Ein Chinakridon (I) erhielten Fr. Ullmann und R. Maag[2]) durch Kondensation von 2 Mol. Anthranilsäure mit p-Dibrombenzol und Naturkupfer zu p-Phenylendianthranilsäure und Einwirkung von H_2SO_4. S. Cuttitta[3]) gewann Trinitrotolylaminobenzoësäure aus 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoësäure und Nitrotoluidin und kondensierte dieselbe mittels H_2SO_4 zu einem Trinitromethylakridon (II):



Die Farbintensität und die färbenden Eigenschaften des gelben Benzalchinaldins, $C_9H_6N—CH=CH.C_6H_5$ (aus Chinaldin und Benzaldehyd), werden nach den Untersuchungen von E. Noelting und E. Witte[4]) erheblich gesteigert durch Einführung von Aminogruppen in den Benzaldehydrest. So färbt das Produkt aus Chinaldin und p-Aminobenzaldehyd (und HCl) tannierte Baumwolle rot, das Dimethylaminoderivat löst sich in verdünnten Säuren bordeauxrot.

A. Eibner und M. Loebering[5]) machten weitere Mitteilungen über das dem symmetrischen Chinophtalon entsprechende Chinonaphtalon aus Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin. Die

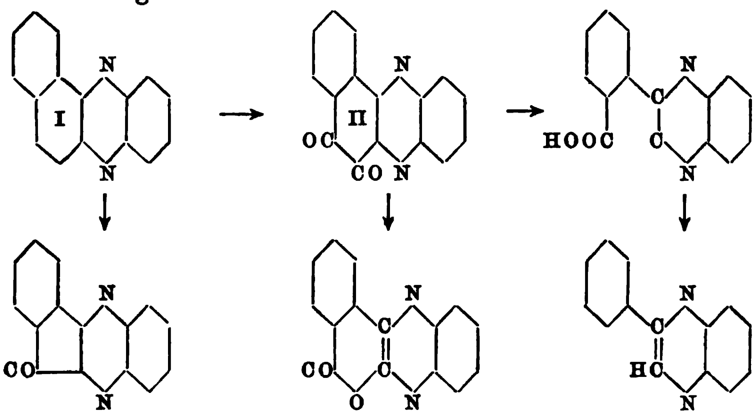
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 977; Proc. Chem. Soc. 22, 243; Journ. Chem. Soc. 89, 1472; vgl. auch dieses Jahrb. XV, S. 462 (1905). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1693. — [3]) Gazz. chim. ital. 36, I, 325. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2749. — [5]) Ibid., S. 2215.

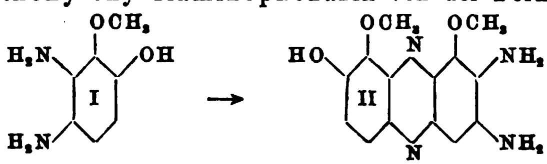
asymmetrische Verbindung konnte nicht erhalten werden. Die symmetrischen Chinophtalonverbindungen erwiesen sich, wie zu erwarten, gegen Permanganatlösung wesentlich widerstandsfähiger als die asymmetrischen.

Chinonimidfarbstoffe.

Azine. Über die unsymmetrische Acetylierung des Phenazins liegen von M. Fichwinski und N. Schtscherbina[1]) einige weitere Mitteilungen vor, welche die früheren Angaben[2]) bestätigen. Bei der Oxydation des Naphtophenazins (I) bildet sich nach früheren Beobachtungen[3]) von O. Fischer Diketonaphtophenazin (II), das durch Einwirkung von Natronlauge zu einer Glykolsäure aufgespalten wird. Unter etwas abgeänderten Bedingungen der Oxydation wie der Reaktion mit NaOH (Schmelze) erhielten O. Fischer und E. Schindler[4]) eine Reihe anderer Spaltungsprodukte, deren Bildung und Konstitution durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden kann:

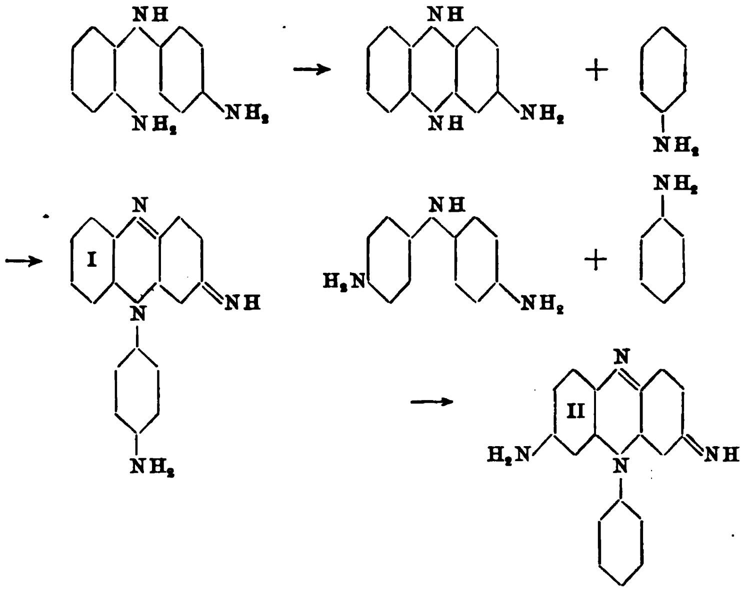


Durch Oxydation des o-Diaminoguajakols (I) in ammoniakalischer Lösung mit Luft erhielten Fr. Fichter und J. Schwab[5]) ein Dimethoxy-oxy-diaminophenazin von der Formel II:



1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 613. — 2) Dieses Jahrb. XV, S. 465 (1905). — 3) Ibid. XIII, S. 460 (1903). — 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2238. — 5) Ibid., S. 3339.

Ph. Barbier und P. Sisley[1]) haben ihre Untersuchungen über die Existenz eines symmetrischen und eines neuen unsymmetrischen Safranins fortgesetzt. Sie erhielten letzteres durch gemeinsame Oxydation von Anilin mit o-Aminodiphenylamin und nehmen an, daß dieses zunächst in ein Aminophenazin übergeht und sich hierauf erst in der Wärme mit Anilin zu asymmetrischem Safranin (I) vereinigt:

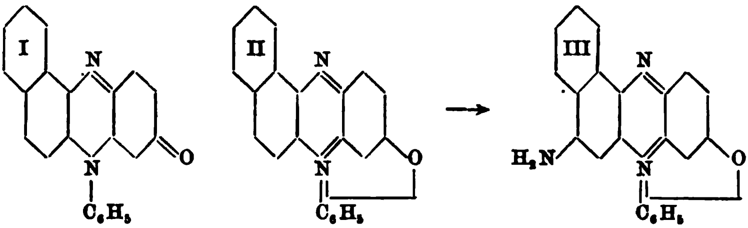


Das bekannte symmetrische Safranin entsteht aus p-Diaminodiphenylamin bzw. Indamin, das vorwiegend, aber nicht ausschließlich bei gemeinsamer Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin resultiert. Namentlich bei kalter neutraler Oxydation bildet sich auch die op'-Verbindung und das Phenosafranin des Handels enthält daher auch die asymmetrische Verbindung. Symmetrisches und asymmetrisches Safranin, für welche nicht sehr glücklich die Bezeichnung Indo- und Azophenosafranin vorgeschlagen werden, unterscheiden sich etwas in der Löslichkeit der Salze und Basen, Nuance, Leichtigkeit der Diazotierung usw. und können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Isorosindon als p- oder als o-chinoide Verbindung aufzufassen sei, untersuchten

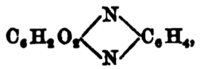
[1]) Bull. Soc. Chim. 33, 1190; 35, 858.

H. Dekker und A. Würsch[1]) sein Verhalten gegen Phenylmagnesiumbromid — mit negativem Erfolg. Eine p-chinoide Verbindung (I) hätte als Keton eventuell mit Grignardlösung reagieren können. Dieses negative Resultat ist eine weitere Stütze für die o-chinoide Formel II:

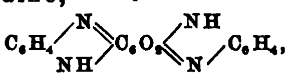


Bei der Einwirkung von Hydroxylamin findet nach O. Fischer und K. Arntz[2]) wie beim Aposafranon und beim Naphtophenoxazon[3]) Amidierung statt unter Bildung des symmetrischen Amidoisorosindon (III), das über das Oxyisorosindon in Naphtosafranol übergeführt werden konnte.

o-Nitranilin, o-Nitrotoluidin usw. wirken nach S. Leicester[4]) auf Chinone wie Anilin unter Bildung von Chinonmono- und -dianiliden. Bei der Reduktion derselben mit Schwefelammonium entstehen Verbindungen, die als Chinonphenazine,



bzw. Chinonfluorindine,



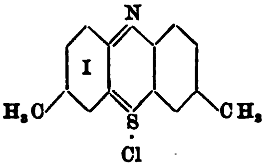
angesprochen werden.

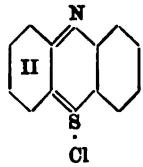
Thiazinfarbstoffe. Gegen die Kehrmannsche Auffassung der Thiazinfarbstoffe als o-chinoide Thioniumverbindungen mit vierwertigem Schwefel hatte A. Hantzsch[5]) den Einwand gemacht, daß sich dieselben von den unzweifelhaften Thioniumverbindungen (I) durch unvergleichbar größere Basicität unterschieden und daß nach den bisherigen Erfahrungen durch die Einführung von Aminogruppen in den Thioniumkomplex keine derartige Steigerung der basischen Eigenschaften zu erwarten wäre. F. Kehrmann[6]) konnte jedoch zeigen, daß prinzipielle Unterschiede, die Hantzsch für den p-chinoiden Charakter des Methylenblaus zu plaidieren veranlaßten, in Wirklichkeit nicht be-

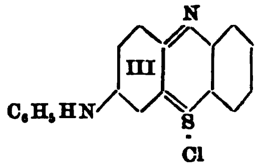
---

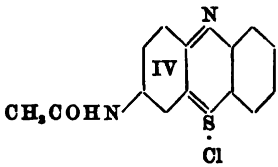
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2653. — [2]) Ibid., S. 3807. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 464 (1905). — [4]) Proc. Chem. Soc. 22, 41. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 153. — [6]) Ibid., S. 914.

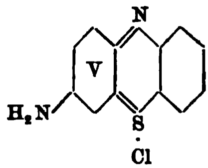
stehen. In den ad hoc dargestellten Verbindungen (I bis VIII) sind hinsichtlich der Basicität nur graduelle Unterschiede zu konstatieren:

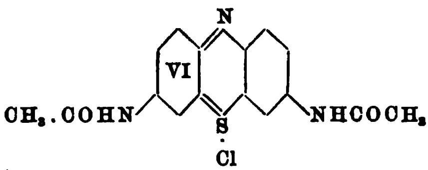


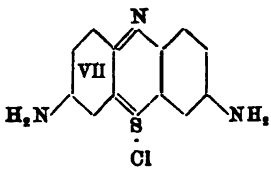


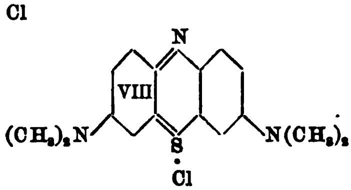




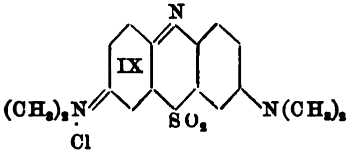


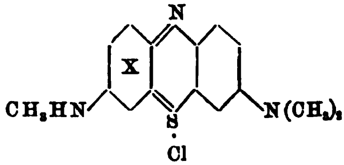






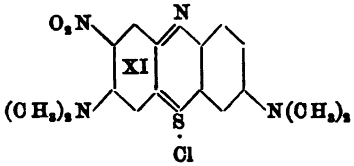
Auch ein anderer Einwand gegen obige Formeln konnte hinfällig gemacht werden. Für das dem Methylenblau sehr ähnliche Methylenazur war bisher vermutungsweise die p-chinoide Formel IX aufgestellt worden. Nach den Untersuchungen von F. Kehrmann und A. Duttenhöfer[1]), sowie von A. Bernthsen[2]) verliert jedoch Methylenblau beim Übergang in Methylenazur durch Oxydationsmittel einfach eine eventuell zwei Methylgruppen und der Farbstoff entspricht der Formel X bzw. dem asymmetrischen Dimethylthionin.





---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1403. — [2]) Ibid., S. 1804.



Aus dem neu dargestellten Diphenylaminsulfon,



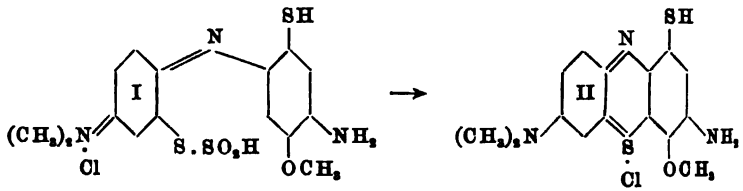
konnte durch Nitrieren und Reduktion kein dem Thionin oder Methylenblau ähnlicher Farbstoff erhalten werden. Die Auffassung der Thiazinfarbstoffe als Thioniumverbindungen dürfte gegenwärtig am meisten den Tatsachen entsprechen und findet eine weitere Stütze in der relativen Beständigkeit der von F. Kehrmann und A. Duttenhöfer[1]) vergleichsweise dargestellten Sulfinsalze der aromatischen Reihe [z. B. $(C_6H_5)_2CH_3\overset{(IV)}{S}.Cl$].

Für das bei Einwirkung von salpetriger und Salpetersäure auf Methylenblau entstehende sogenannte Methylgrün konnten R. Gnehm und R. Walder[2]) die schon früher angenommene Formel eines Nitromethylenblaus (XI) bestätigen.

Im Anschluß an obige Thiazinfarbstoffe sei hier einer Reihe von Untersuchungen von R. Gnehm und F. Kaufler[3]), W. Schroeter[4]), O. Knecht[5]) gedacht, welche auf synthetischem Wege Merkaptane dieser Farbstoffgruppe darzustellen suchten, wie sie aller Wahrscheinlichkeit nach in den blauen Schwefelfarbstoffen (Immedialreinblau[6]) usw.) vorliegen. Man kann zu diesem Zweck sowohl NH_2-Gruppen in fertigen Thiazinfarbstoffen in SH-Gruppen überführen, als auch die bekannte technische Synthese aus Dialkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäuren und Aminen oder Phenolen auf Amino- oder Oxyphenylmerkaptane ausdehnen[7]). So wurde durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure und (zu diesem Zweck aus o-Nitroanisol-p-sulfosäure neu hergestelltem) p-Methoxy-m-aminothiophenolchlorid ein Indamin von der Formel I erhalten, das sich durch Kochen mit Chlorzinklösung zu einem Thiazin II kondensiert. Dieser stark basische Farbstoff färbt Baumwolle aus einem Schwefelnatriumbade kräftig blau an.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 4197. — [2]) Ibid. 39, 1020; vgl. auch E. Grandmougin und E. Walder, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 285. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1020. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 1. — [5]) Ibid. 74, 92. — [6]) Dieses Jahrb. XIV, S. 492 (1904). — [7]) Ibid. XIII, S. 509 (1903).



Bezüglich der Einzelheiten der inhaltreichen Arbeiten muß auf die Originale verwiesen werden.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure, die unter Umständen zur Bildung von Thiazolen führt, vgl. die Untersuchungen von O. Schmidt[1].

Über einige diagnostische Reaktionen von Schwefelfarbstoffen der Methylenviolettgruppe berichtete A. Binz[2]) und empfiehlt die betreffenden Farbstoffe nach ihrer Reduktion mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge mit Dimethylsulfat zu methylieren. Der den Hauptbestandteil des Produktes aus Methylenviolett und Natriumtetrasulfid ausmachende Farbstoff scheint die Zusammensetzung $C_{40}H_{21}O_6N_4S_6$ zu haben.

Oxyketonfarbstoffe.

Für die große Mehrzahl der Anthrachinonfarbstoffe bildet nach wie vor das Anthracen des Steinkohlenteers das technische Ausgangsmaterial. Indessen ist für das Anthrachinon auch eine synthetische Darstellungsmethode technisch nicht ganz ausgeschlossen. G. Heller[3]) wies darauf hin, daß sich Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäureanhydrid und Benzol quantitativ gewinnen läßt, wenn man zur Kondensation genau 1 Mol. Aluminiumchlorid anwendet. Der Übergang der Säure in Anthrachinon bei 1 st. Erhitzen mit 5 bis 6 Tln. H_2SO_4 (66° B) auf 150° vollzieht sich ebenfalls ganz glatt und das gebildete Anthrachinon brauchte für die Überführung in Sulfosäuren nicht isoliert zu werden.

Die bei der Einwirkung von CH_2Cl_2 und Aluminiumchlorid auf Toluol entstehenden Dimethylanthracene wurden von J. Lavaux[4]) als 2,6-, 2,7- und 1,8-Derivate angesprochen.

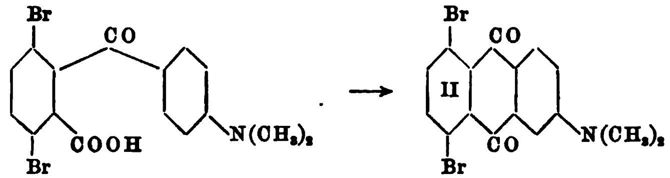
Die überaus zahlreichen Arbeiten, die von industrieller Seite über die Substitutionsprodukte des Anthrachinons in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben etwa den Stand der Kenntnisse hinsichtlich der Isomerieverhältnisse herbeigeführt, auf dem wir uns schon seit längerer Zeit bei den entsprechenden Naphtalinderivaten befinden und etwas prinzipiell Neues ist daher auf dem Gebiet

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2406. — [2]) Chem. Ind. 29, 295. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 669. — [4]) Compt. rend. 143, 687.

der Oxy-, Amino-, Halogen- und Sulfoanthrachinone kaum zu erwarten.

Die Mehrzahl dieser Verbindungen wurden aus dem Anthrachinon selbst dargestellt, doch sind auch synthetische Methoden zulässig.

So erhielt E. Séverin[1]) ein Dimethylaminodibromanthrachinon (II), indem er Dibromphtalsäure mit Dimethylanilin und

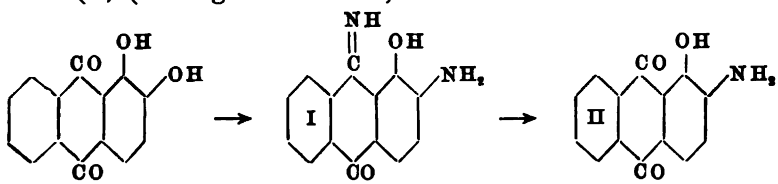


Aluminiumchlorid zu Dimethylaminobenzoyldibrombenzoësäure (I) vereinigte und durch Erhitzen mit H_2SO_4 kondensierte.

Während über die 10 Dioxyanthrachinone fast durchweg ausreichende Angaben vorliegen, sind von den 10 möglichen Diaminoanthrachinonen nur die technisch zugänglichen 1,5- und 1,8-Verbindungen bis jetzt näher studiert.

E. Noelting und W. Wortmann[2]) haben die vorliegenden Angaben über 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon ergänzt und die Stellung desjenigen Diaminoanthrachinons als 2,7 bestimmt, das man aus dem durch Nitrieren von Anthracen erhältlichen Dinitroanthrachinon (Fritzsche) durch Reduktion mit Na_2S gewinnen kann. Sie beschrieben ferner das 1,4-Diaminoanthrachinon (durch Nitrieren und Reduktion aus α-Aminoanthrachinonoxaminsäure) und das 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.

Das schon vor längerer Zeit von v. Perger durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniak erhaltene angebliche 1,2-Diaminoanthrachinon besitzt nicht diese Konstitution (die wahre 1,2-Verbindung wurde inzwischen auf anderem Wege erhalten), sondern ist nach den Untersuchungen von R. Scholl und M. Parthey[3]) als 1-Oxy-2-amidoanthrachinonimid (I) aufzufassen. Mit Säuren spaltet es leicht Ammoniak ab und geht in 1-Oxy-2-aminoanthrachinon (II) (das sog. Alizarinimid) über.

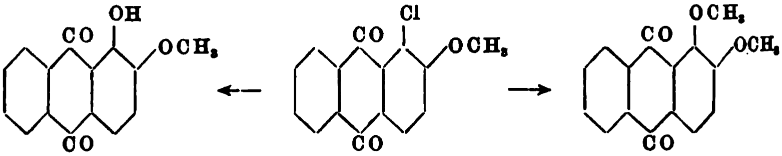


[1]) Compt. rend. 142, 1274. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 637. — [3]) Ibid., S. 1201; vgl. auch Prud'homme, Bull. Soc. Chim. 35, 71, 666.

G. Schultz und J. Erber[1]) führten die bekannten α- und β-Aminoalizarine in ihre Diazoniumverbindungen über (die mit Naphtolsulfosäure schlecht bzw. gar nicht kuppeln) und beschrieben eine 3-Sulfosäure des α-Aminoalizarins.

Die Methylierung der α-Hydroxylgruppen in Oxyanthrachinonen gelingt auf direktem Wege mit Dimethylsulfat schwierig, leicht dagegen nach vorheriger Reduktion[2]). C. Graebe, C. Thode und H. Bernhard[3]) wandten diese schon für die Darstellung von Alizarindimethyläther erprobte Methode auf zahlreiche andere Oxyanthrachinone an (Erythrooxyanthrachinon, Anthra- und Flavopurpurin, Chrysazin u. a.), die zuvor in ihre Leukoderivate (Anthrone) übergeführt wurden. Nur die Methylierung des Leukochinizarins ergab kein Resultat. Über verschiedene Reduktionsstufen von Oxyanthrachinonen liegen Mitteilungen von M. Prud'homme[4]) vor.

Alizarindimethyläther erhielten H. Decker und E. Laube[5]) auch durch Erhitzen von 1-Chlor-2-Methyoxyanthrachinon mit Natriummethylat auf 100°, daneben entsteht der bekannte Alizarinmonomethyläther, dessen schon vermutete Konstitution hierdurch sichergestellt wurde.



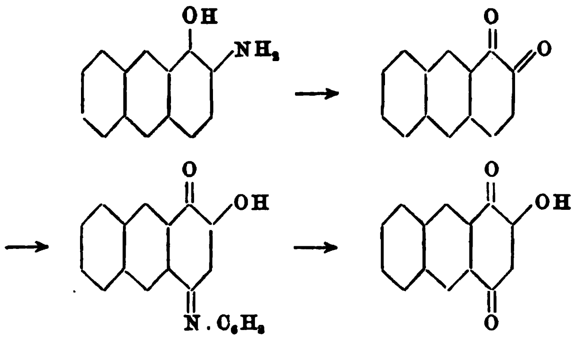
1-Chlor-2-oxyanthrachinon wurde durch Erhitzen von Oxyanthrachinon mit NaOCl-Lösung erhalten (D. R.-P. 152172).

Abweichend von den Oxyanthrachinonen verhalten sich bekanntlich die Oxyanthracene (Anthrole) analog den Naphtolen, und es gelang K. Lagodzinski, ausgehend vom β-Anthrol zum 1,2-Anthrachinon zu gelangen, das sich mit dem β-Naphtochinon in Parallele stellen läßt[6]).

Weitere Untersuchungen von K. Lagodzinski[7]), sowie von H. Dienel[8]) und C. Hasslinger[9]) ergaben, daß sich dies Chinon nicht nur durch Oxydation von 1-Amino-2-Anthrol, sondern (abweichend von der Naphtalinreihe) auch aus 2-Amino-1-anthrol (aus 2-Nitroso-1-anthrol) durch Oxydation gewinnen läßt. Mit Anilin liefert es ein Anilidoderivat, das mit Säuren in ein 2-Oxyderivat des 1,4-Anthrachinons übergeht.

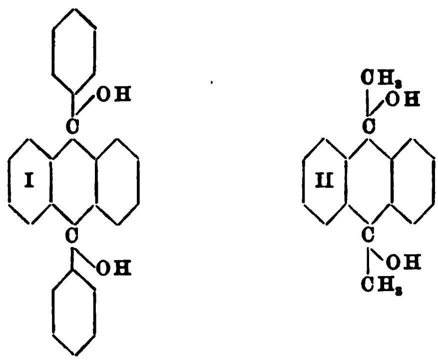
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 274. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 470 (1905). — [3]) Liebigs Ann. 349, 201. — [4]) Bull. Soc. Chim. 35, 71. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 112, 526. — [6]) Dieses Jahrb. XV, S. 468 (1905). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1717. — [8]) Ibid., S. 926. — [9]) Ibid., S. 3527.



Das 1,4-Anthrachinon selbst wurde durch Oxydation des 1,4-Aminoanthrols dargestellt, welches man aus der entsprechenden Nitrosoverbindung oder durch Reduktion der Azofarbstoffe des α-Anthrols erhält. Es bildet gelbe, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln vom Typus des α-Naphtochinons, die sich durch Oxydation seiner acetylierten Dihydroverbindung usw. in Chinizarin überführen lassen. Die zu diesen Chinonen führenden Zwischenprodukte wurden durch Darstellung verschiedener Derivate usw. näher charakterisiert.

A. Guyot und Ch. Staehling[1]) haben ihre Untersuchungen über mes-arylierte und alkylierte Anthracenderivate fortgesetzt[2]) und den Einfluß studiert, den Substitutionen in den mes-Phenylgruppen auf den Charakter des γ-Dihydroxy-γ-diphenyldihydroanthracens (I) (Diols) ausüben.



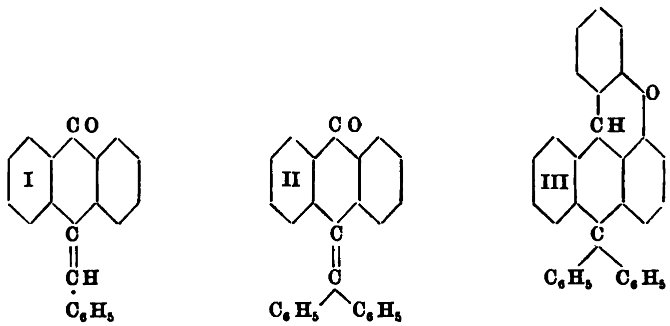
Die Verbindungen wurden durch Einwirkung von Phenyl- (Tolyl-, Naphtyl-) oder auch Methyl(II)magnesiumbromid(jodid)

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 33, 1104—1161. — [2]) Dieses Jahrb. XIV, S. 480 (1904).

dargestellt und gehen durch Reduktion in die entsprechenden γ-Diphenyl(naphtyl usw.)anthracene über, die ausführlich beschrieben wurden. Treten in die γ-Phenylreste auxochrome Gruppen ein [OH, $N(CH_3)_2$], so verschwinden die charakteristischen Eigenschaften des Diols, die entstehenden Farbstoffe stehen den Triphenylmethanfarbstoffen näher als den Anthracenfarbstoffen.

Eine andere Kategorie von mes-Derivaten des Anthrachinons erhielten A. Haller und R. Padova[1]), als sie Anthranol mit aromatischen Aldehyden kondensierten. Die Verbindungen sind als Benzylidenanthrone (I) aufzufassen. Durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Anthranol konnte R. Padova[2]) das in zwei verschieden gefärbten Modifikationen auftretende Diphenyl-

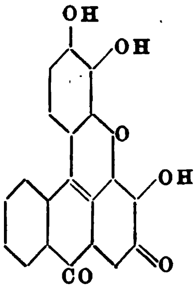


anthrachinonmethan (II) gewinnen. Als γ-Triphenylanthracenderivat kann die Verbindung III aufgefaßt werden, welche Fr. Ullmann und J. Tscherniak[3]) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den Methylester des reduzierten Fluorans und Abspaltung von Wasser darstellten.

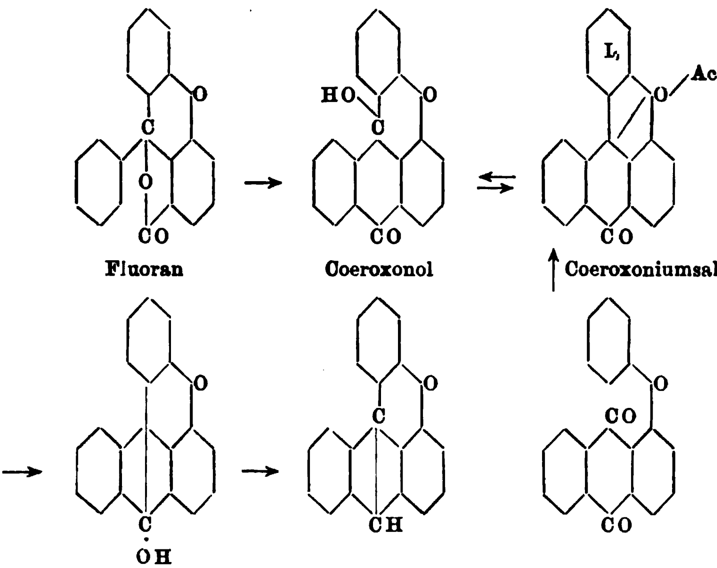
An dieser Stelle sei ferner der Gruppe interessanter Verbindungen gedacht, die von H. Dekker[4]) (im Verein mit E. Ferrario, M. Sassu, E. Laube, A. Würsch und C. Schenk) beschrieben und wegen ihrer mit der des Coeruleïn analogen Atomkonfiguration als Coeroxonium- bzw. Coerothien- und Coeramidenverbindung bezeichnet wurden. Als Ausgangsmaterialien lassen sich sowohl Anthrachinonderivate, wie Fluoranverbindungen verwenden, welch letztere nach Analogie der Baeyerschen Phtalideïnumlagerung in γ-Phenylanthrachinonderivate übergehen.

---

[1]) Compt. rend. **141**, 857. — [2]) Ibid. **143**, 121. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 4110. — [4]) Liebigs Ann. **348**, 210.



Coeruleïn



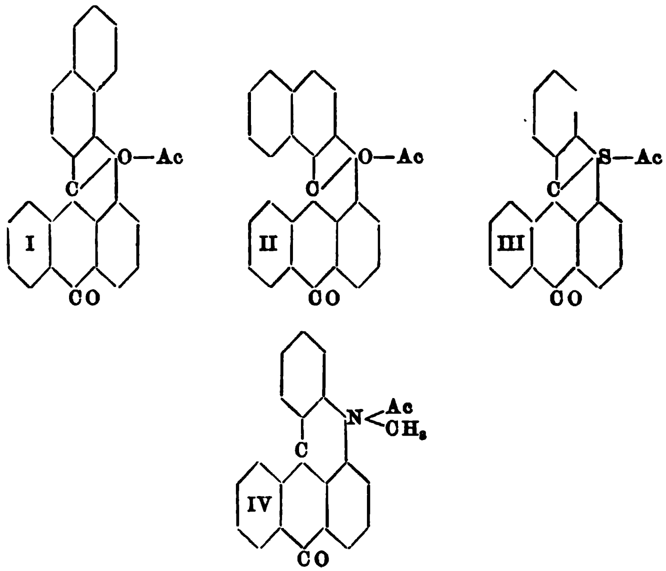
Fluoran — Coeroxonol — Coeroxoniumsalz

Coeroxenol — Coeroxen — α-Oxyanthrachinonphenyläther

So bildet sich Coeroxoniumsulfat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Fluoran bei 40° oder aus Oxyanthrachinonphenyläther mit verdünnter (65 bis 70 Proz.) H_2SO_4 bei 160 bis 180°. Das Sulfat wie auch andere Salze des Coeroxonols, welches stark lichtbrechende violettschimmernde Kristalle bildet, sind durch intensive rote bis braunviolette Färbung, schwere Löslichkeit und erhebliche Beständigkeit ausgezeichnet; sie lassen sich zum Teil ohne Zersetzung aus Essigsäure umkristallisieren. Das salzsaure Eisenchloriddoppelsalz ist (wie bei den Xanthoniumverbindungen) durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Bei der Formulierung der Salze wird die Existenz eines vierwertigen basischen

Sauerstoffs zugrunde gelegt. Durch Reduktionsmittel gehen die Coeroxoniumsalze zuerst in Coeroxenol, weiterhin in Coeroxen, die Muttersubstanz des Coeruleïns, über, das tiefgelbe Blättchen bildet und in Lösung stark gelbgrün fluoresciert.

Kondensiert man den α- oder β-Naphtoläther des α-Oxyanthrachinons, der sich durch Erhitzen von α- und β-Naphtolkalium mit Anthrachinon-α-sulfosäure auf 150 bis 180° gewinnen läßt, mit 70 Proz. Schwefelsäure, so resultieren nach Ed. Laube[1]) die analogen Coeroxoniumsalze (I) und (II), denen das farblose α- und β-Benzocoeroxonol entspricht.



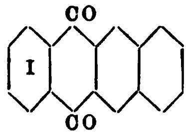
Analoge Verbindungen, die als Coerthioniumsalze (III) bezeichnet werden, werden bei der Kondensation des Thiophenoläthers des α-Oxyanthrachinons erhalten; auch sie zeichnen sich gegenüber dem wenig gefärbten Coerthionol durch eine intensive schwarzviolette Färbung aus.

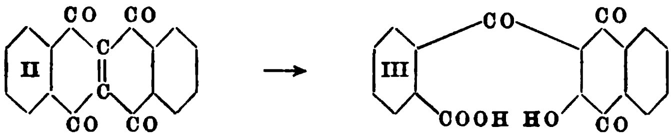
Das Stickstoffanalogon wurde bereits von L. Gattermann und Dannemann aus Akridylbenzoësäure dargestellt. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat entsteht das methylschwefelsaure quaternäre Coeramidoniumsalz IV, welches Seide gelbrot, tannierte Baumwolle braunrot färbt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2245.

Im Anschluß an vorstehende Derivate des Anthrachinons sei hier auf einige Arbeiten hingewiesen, in denen Abkömmlinge des Naphtacenchinons (I)[1]) beschrieben wurden.

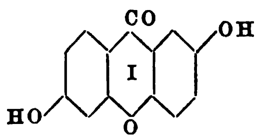
H. Voswinkel[2]) konstatierte die schon aus seiner Konstitutionsformel ableitbare Reaktionsfähigkeit des Naphtacendichinons (II), dessen Chloradditionsprodukt durch Natronlauge zu einem Oxy-α-naphtochinonderivat (III) aufgespalten wird.

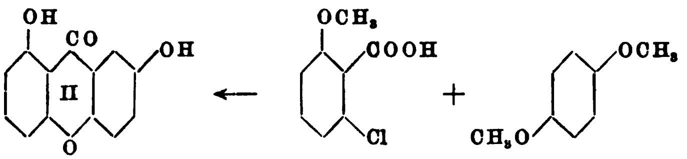




Ch. Weizmann, E. B. Falkner und J. Q. Orchardson[3]) stellten verschiedene Derivate der Naphtoylbenzoësäure dar (Chlor-, Brom-, Nitro-, Phenylamino-) und daraus die entsprechend substituierten Naphtacenchinone. Technische Bedeutung haben Verbindungen dieser Gruppe bis jetzt nicht gewonnen.

Die bisherigen Synthesen des Euxanthons ließen noch die Wahl frei zwischen den beiden Formeln (I, II):

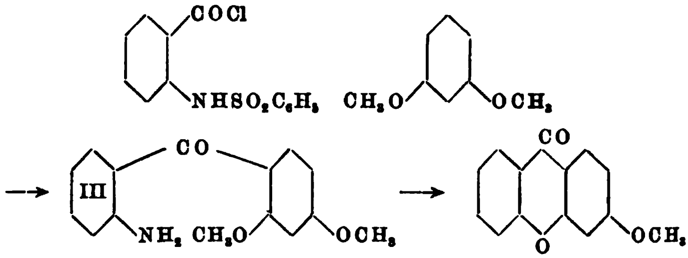




Fr. Ullmann und L. Panchaud[4]) konnten eine Entscheidung für die zweite beibringen durch eine neue Synthese des Euxanthontetramethyläthers aus o-Chlormethylsalicylsäure und Hydrochinondimethyläther (mit Cu). Eine Anzahl Mono- und Dimethoxyxanthone erhielten Fr. Ullmann und W. Denzler[5]), indem sie

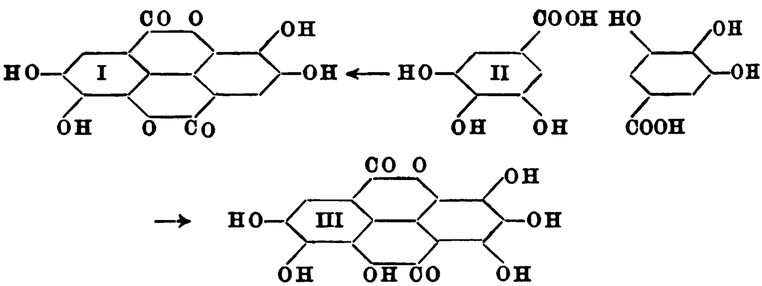
[1]) Dieses Jahrb. XIII, S. 472 (1903); XIV, S. 483 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 4015. — [3]) Journ. Chem. Soc. 89, 115, 121. — [4]) Liebigs Ann. d. Chem. 350, 108. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4382.

Arylsulfonylanthranilsäurechloride mit den Methyläthern des Resorcins, Hydrochinons und Brenzkatechins kondensierten, die entstehenden sulfoarylierten Ketone zu o-Amidoketonen (III) verseiften und deren Diazoverbindungen verkochten. Die resultierenden Oxymethoxybenzophenone liefern bei Einwirkung von Schwefelsäure Oxyxanthone:



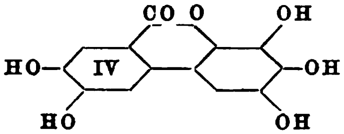
Die Kondensationsprodukte des α-Naphtol- und Brenzkatechinmethyläthers gehen bei analoger Behandlung in die entsprechenden Fluorenone über.

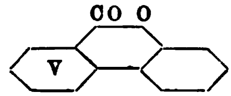
An die Xanthonderivate schließt sich eine Gruppe von isomeren Farbstoffen, die schon vor längerer Zeit das Interesse der Farbenchemiker erregten. Die Aufklärung ihrer Konstitution gelang erst den neueren Untersuchungen von J. Herzig und A. G. Perkin. In verschiedenen gerbstoffhaltigen Materialien findet sich die der Gallussäure nahestehende Ellagsäure, welcher nach den Untersuchungen von C. Gräbe[1]) die Formel eines Tetraoxybiphenyldimethylolids (I) zukommt. Sie dürfte sich im Pflanzenkörper durch Oxydation und Wasserabspaltung aus Gallussäure (II) bilden; es gelang A. G. Perkin und M. Nierenstein[2]), abweichend von früheren Methoden, sie mittels Persulfat in essigsaurer Lösung zu synthetisieren.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 212 (1903). — [2]) Journ. Chem. Soc. 87, 1412.

Bei der Einwirkung von Persulfat in mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Gallussäure erhielt A. G. Perkin[1]) daneben ein höher oxydiertes Produkt, die Florellagsäure, welche als Oxyellagsäure von der Formel III aufzufassen ist, beim Kochen mit Kalilauge eine Carboxylgruppe verliert und in IV übergeht. In diesen Ver-



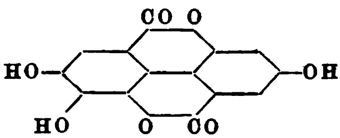


Biphenylmethylolid

bindungen wirkt die Methylolidgruppe (vgl. Formel V) in Verbindung mit Biphenyl chromogen, denn sie färben gebeizte Textilfasern gelb bis braun. (Auch beim Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 auf 230° wird Ellagsäure oxydiert und in eine Hexaoxyverbindung $C_{14}O_{10}(OH)_6$[2]) umgewandelt.)

Dieselbe Eigenschaft zeigen in technisch verwertbarem Maße auch Oxydationsprodukte der Dioxybenzoësäure und Gallussäure, die schon vor längerer Zeit nach einem etwas abweichenden Verfahren (aus Gallussäure Kalilauge und Luft bzw. aus Dioxybenzoësäure und Persulfat) erhalten wurden und seither unter der Bezeichnung Resoflavin und Galloflavin von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht werden.

Die Untersuchung beider Farbstoffe durch J. Herzig und R. Tscherne[3]) läßt es zweifellos erscheinen, daß es sich hier ebenfalls um analoge Biphenylderivate handelt. (Vielleicht ist dem Resoflavin, $C_{14}H_6O_7$, die Formel eines Trioxybiphenylmethylolids



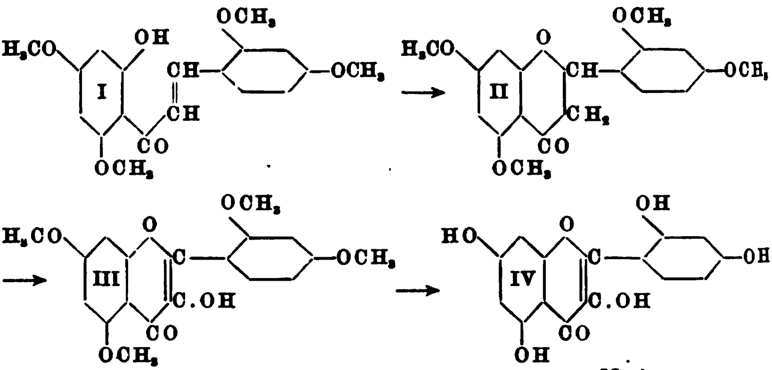
zuzuschreiben.)

Flavonderivate. Nach einer größeren Anzahl von Synthesen natürlicher gelber Pflanzenfarbstoffe gelang v. Kostanecki kürzlich auch die des technisch wichtigsten Farbstoffs dieser Gruppe, des Morins, nach den bekannten Methoden, deren Durchführung in diesem Falle wegen Materialbeschaffung und schlechter Ausbeute besondere Schwierigkeiten bot.

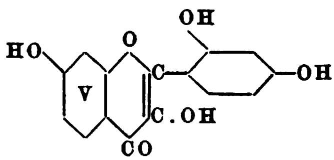
St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor[4]) kondensierten das bereits früher dargestellte Oxytetramethoxychalkon (I)

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 251. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 114. — [3]) Liebigs Ann. d. Chem. 251. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 625.

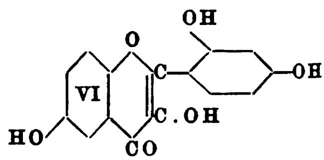
mit verdünnter alkoholischer Salzsäure zu dem entsprechenden Flavanon (II), zerlegten sein Isonitrosoderivat durch verdünnte Schwefelsäure und Eisessig und entmethylierten das entstandene Tetramethoxyflavonol (III) mit Jodwasserstoff. Das Reaktionsprodukt, das nur in geringer Menge erhalten wurde, erwies sich als identisch mit Morin (IV).



Morin



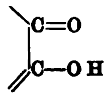
Resomorin



Ersetzt man bei obiger Morinsynthese den Phloracetophenondimethyläther bei der Kondensation mit m-Dimethoxybenzaldehyd durch Resacetophenolmonomethyläther (Paeonol), oder Chinacetophenonmonomethyläther, so resultieren als Endprodukte die um eine Hydroxylgruppe ärmeren Flavonole V (Resomorin) und VI[1].

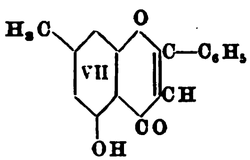
Das färberische Verhalten dieser Flavonole gestattet einen interessanten Schluß auf Ursache der Verwandtschaft zu Beizen beim Morin, das nicht die für die meisten Beizenfarbstoffe typischen o-ständigen Hydroxylgruppen enthält. Beide Flavonole färben gebeizte Baumwolle fast ebenso an wie Morin. Der Grund hierfür kann also nicht in der Anwesenheit der peri-Hydroxylgruppe des Morins liegen, sondern muß in der Anwesenheit der Flavonolgruppierung

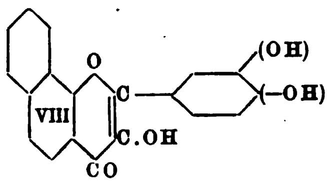
[1]) E. Bonitazi, St. v. Kostanecki und J. Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 86. St. v. Kostanecki, V. Lampe und S. Triulzi, ibid., S. 92.

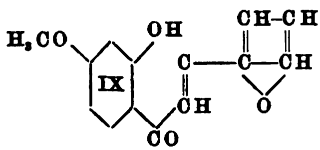


gesucht werden, die an sich nur schwach tinctogen, durch das gleichzeitige Vorhandensein weiterer OH-Gruppen bedeutend gekräftigt wird.

Von weiteren Verbindungen dieser Gruppe sind hervorzuheben das 1-Oxy-3-methylflavon (VII), welches S. Ludwinowsky und J. Tambor[1]) nach bekannter Methode aus Dimethylorcacetophenon und Benzoësäureester erhielten; ferner das α-Naphtoflavonol (VIII) bzw. dessen o-Dioxyderivat, für deren Gewinnung G. Woker[2]) und P. Bigler und St. v. Kostanecki[3]) die Chalkone aus o-Acetonaphtol und Benzaldehyd bzw. Veratrumaldehyd







als Ausgangsmaterial benutzten. Die o-Oxychalkone aus o-Oxyacetophenonen (z. B. Paeonol IX) und Furfurol verhalten sich nach St. Courant und St. v. Kostanecki[4]) insofern abweichend, als sie beim Kochen mit Mineralsäuren nicht unter Ringschluß Flavanone liefern, sondern unter Aufspaltung des Furanringes in Lävulinsäurederivate übergehen.

Zu den Flavon- oder Flavonolderivaten scheint nach den Untersuchungen von A. Korczyński und L. Marchlewski[5]) ein Farbstoff zu gehören, der bei der Hydrolyse des Glykosid, der Wurzel von Datisca Cannabina, erhalten wurde.

Das Datiscetin bildet blaßgelbe alkalilösliche Nadeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ und enthält vier freie Hydroxylgruppen.

---

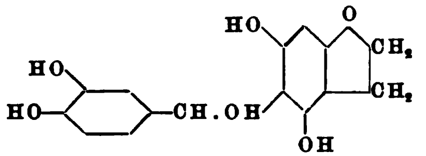
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4037. — [2]) Ibid., S. 1649. — [3]) Ibid., S. 4034. — [4]) Ibid., S. 4031. — [5]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906, S. 95.

Beizenfärbende Chalkone erhielten H. Rupe und L. Veit[1]) durch Kondensation von Gallacetophenon mit verschiedenen Benzaldehyden. Das mit Piperonal hergestellte Produkt erwies sich als ein überraschend starker Beizenfarbstoff, der Tonerdebeizen feurig orange, Eisen intensiv schwarz anfärbt.

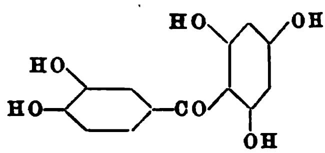
Bei Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf überschüssiges Gallacetophenon resultierten Produkte von der Zusammensetzung $NO_2C_6H_4[CHCH_2COC_6H_2(OH)_3]_2$.

Das bei der Einwirkung von Phenylessigsäure und Chlorzink auf Pyrogallol entstehende Trioxydesoxybenzoin, $C_6H_5CH_2CO . C_6H_2(OH)_3$, und einige Derivate desselben wurden von E. Noelting und V. Kadiera[2]) auf ihre beizenfärbenden Eigenschaften untersucht.

Für das den obigen Verbindungen nahestehende (farblose) Catechin schlagen St. v. Kostanecki und V. Lampe[3]) folgende Strukturformel vor:

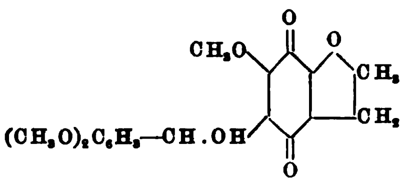


Catechin



Maclurin

Die Verbindung enthält vier leicht und eine schwer methylierbare (Benzhydrol-) Hydroxylgruppe und geht bei der Oxydation ihres Tetra- bzw. Pentamethyläthers in Catechontri- bzw. -tetramethyläther über, das als ein Methoxycumaranchinon:



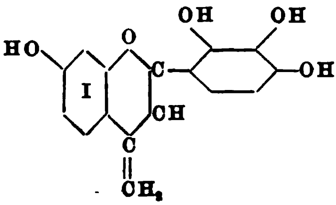
aufgefaßt wird und bei weiterer Oxydation Veratrumsäure liefert. Nach dieser Auffassung steht das Catechin in naher Beziehung zum Maclurin und kann als das dem Leukomaclurin entsprechende Cumaranderivat betrachtet werden. B. Koenig und St. v. Kostanecki[4]) sahen sich infolgedessen veranlaßt, die Reduktionsprodukte (Benzhydrole) einer Reihe von anderen Oxybenzophenonen eingehend zu untersuchen.

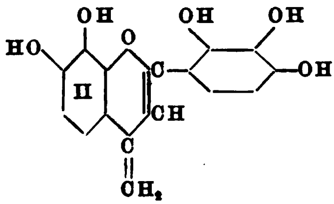
---

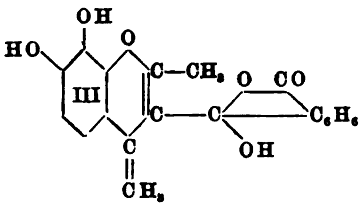
[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 101. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2056. — [3]) Ibid., S. 4007. — [4]) Ibid., S. 4027.

Eine Synthese des Maclurinpentamethyläthers gelang St. v. Kostanecki und J. Tambor[1]) aus Veratrumsäurechlorid und Phloroglucintrimethyläther.

Unter Zugrundelegung der von C. Bülow angenommenen Konstitution lassen sich den Flavonderivaten die aus 1, 3-Diketonen und mehrwertigen Phenolen entstehenden Benzopyranole angliedern, wenn auch ihr Farbstoffcharakter als ein völlig abweichender erscheint. Auf diesem von C. Bülow und seinen Schülern schon seit längerer Zeit gepflegten Arbeitsgebiet liegen auch neuerdings wieder Untersuchungen vor. C. Bülow und C. Schmidt[2]) kondensierten Resorcin und Pyrogallol mit Trimethoxybenzoylaceton (in Eisessig + HCl) und erhielten die salzsauren (Oxonium) Salzen entsprechenden Pyranole, die beim Entmethylieren in die Verbindungen I und II übergehen. Dem Produkt aus Phloroglucin und Trimethoxybenzoylaceton, in dem sich keine Hydroxylgruppen durch Acetylieren nachweisen lassen, wird die entsprechende chinoide Ketoformel zugeschrieben. Aus Pyrogallol und Phtalylacetylaceton erhielten C. Bülow und M. Deseniss[3])





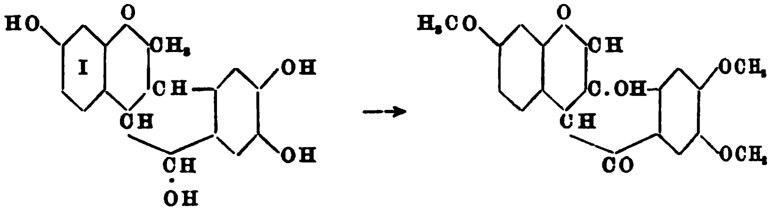


ein typisches Pyranol, dem sie die etwas abweichende Formel III zuschreiben. Der beizenfärbende Charakter wird in höherem Maße durch das Vorhandensein o-ständiger Hydroxyle im ersten (chromogenen) als im zweiten (anhängenden) Benzolkern bedingt. Die Verbindung II ist identisch mit dem Gallaceteïn Nenckis.

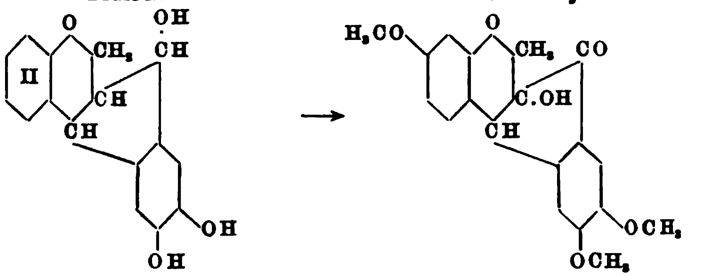
I und II besitzen die Zusammensetzung des Brasileïns bzw. Hämateïns und neben manchen physikalischen und chemischen Analogien vielleicht auch eine bis zu einem gewissen Grade vergleichbare Atomkonfiguration. Leider haben die Untersuchungen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4022. — [2]) Ibid., S. 214, 850, 2027. — [3]) Ibid., S. 3664.

des letzten Jahres über die Konstitution dieser wichtigen Holzfarbstoffe noch keine Entscheidung herbeiführen können. Eine von J. Herzig und J. Pollak[1]) für das Brasilin vorgeschlagene Formel (I) unterscheidet sich von einer früher von Pfeiffer befürworteten (II) nicht wesentlich und scheint bis jetzt mit den Beobachtungen gut zu harmonieren:



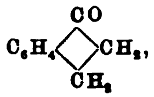
Brasilin Trimethylbrasilon



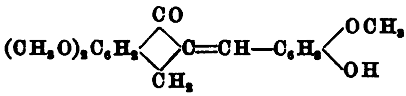
Aus dem reichen experimentellen Material, das zur Aufklärung dieses Gebietes auch neuerdings von Herzig und seinen Schülern beigebracht wurde, sei hier nur die Frage der optischen Aktivität hervorgehoben. Letztere setzt die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms voraus, das bei der Brasilinformel von Kostanecki und Feuerstein zwar vorhanden ist, aber beim Übergang von Brasilin in Brasileïn verschwindet. In der Tat zeigte sowohl das aus Brasilin wie das durch acetylierende Reduktion aus Brasileïn erhaltene Tetraacetylbrasilin die gleiche optische Aktivität.

Weitere Arbeiten liegen vor von P. Engels und W. H. Perkin jun.[2]) über Brasileïn (Salze, Trimethylderivat und Hydroxylaminverbindung derselben); von L. d'Andiran[3]) über das aus Hämateïn und H_2SO_4 entstehende in seinen tinktoriellen Eigenschaften abweichende Isohämateïn. Synthetische Versuche haben in dieser Gruppe noch zu keinem Resultat geführt. W. H. Perkin jun. und R. Robinson[4]) haben für diese Zwecke das Hydrindon,

[1]) Monatsh. f. Chem. 27, 743; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 265. — [2]) Proc. Chem. Soc. 22, 182. — [3]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 75, 385. — [4]) Proc. Chem. Soc. 22, 160.



und dessen Methoxylderivate nutzbar zu machen versucht und beschrieben die Kondensationsprodukte dieser Verbindungen mit verschiedenen Benzaldehyden, z. B.



W. H. Perkin und Ch. Weizmann[1]) beschrieben ferner eine größere Anzahl von Verbindungen, welche gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Chemie der Holzfarbstoffe dargestellt wurden und die eventuell für synthetische Versuche von Interesse sein können: Methylierte Polyoxybenzol- (und naphtalin)-carbonsäuren und Derivate derselben, sowie eine zu ihrer Gewinnung brauchbare Methylierungsmethode mittels Dimethylsulfat.

Indigo.

Mit dem Abschluß der technischen Indigosynthesen ist auch in der wissenschaftlichen Bearbeitung dieses Gebiets eine gewisse Stagnation eingetreten, die in der geringen Zahl der einschlägigen Arbeiten ihren Ausdruck findet.

Die Molekulargröße des Indigblaues entspricht nach den Bestimmungen von C. Beckmann und W. Gabel[2]) sowohl in hochsiedendem Lösungsmittel nach der Siedemethode, wie in Anilin und Phenol nach der Gefriermethode der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Nur gefrierendes p-Toluidin führte zur Annahme von Doppelmolekülen[3]).

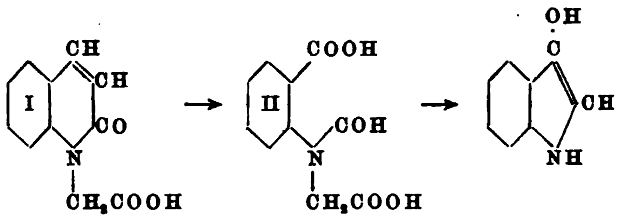
Die Fähigkeit des Indigblaues, Ätznatron (Kalk) zu addieren, wurde von A. Binz[4]) durch weitere Versuche erhärtet. Es scheint nur 1 Mol. NaOH zu einer leicht zersetzlichen Verbindung fixiert zu werden, deren Bildung jedoch für die Reduktionsvorgänge in der Küpe maßgebend sein kann.

Bei der Sublimation von reinem Indigblau bei Zutritt von Luft beobachtete A. G. Perkin[5]) die Entstehung kleiner Mengen eines gelben Sublimats. Die unzersetzt destillierende, in schwer löslichen Nadeln kristallisierende Substanz, die beim Kochen mit KOH Anthranilsäure liefert, scheint die Zusammensetzung $C_{15}H_8N_2O_2$ zu besitzen.

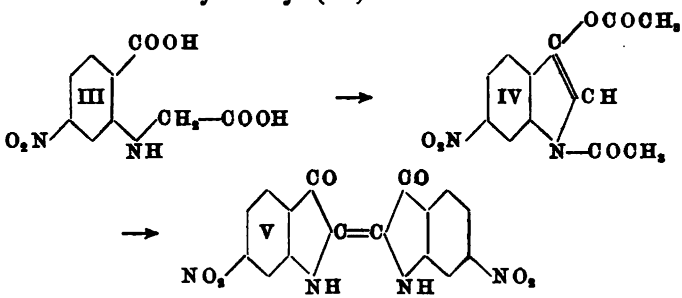
---

[1]) Proc. Chem. Soc. 22, 269; Journ. Chem. Soc. 89, 1649. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2611. — [3]) W. Vaubel, ibid., S. 3587. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1415. — [5]) Proc. Chem. Soc. 22, 198.

Eine neue Synthese von Indigo aus Chinolin zeigt nur wegen des Ausgangsmaterials etwas Überraschendes, mündet aber schließlich in die technische Darstellungsmethode aus Phenylglycin-o-carbonsäure. Wie H. Dekker und C. Kopp[1]) fanden, läßt sich das Chloressigsäureadditionsprodukt des Chinolins durch Ferricyankalium und Kaliumpermanganat zunächst zu einem α-Chinolonderivat (I) oxydieren, weiterhin aufspalten (unter intermediärer Bildung eines Formylderivates (II) der Phenylglycin-o-carbonsäure) und liefert dann in der Natronschmelze in normaler Weise Indoxyl bzw. Indigo:



4-Dinitroindigo gewann J. Schwarz[2]) aus Nitroanthranilsäure durch Behandeln mit Chloressigsäure und Kondensation der Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (III) mit Essigsäureanhydrid und Acetat zu Nitroacetylindoxyl (IV):



Das aus letzterem erhältliche Dinitroindigblau (V) war bereits bekannt[3]).

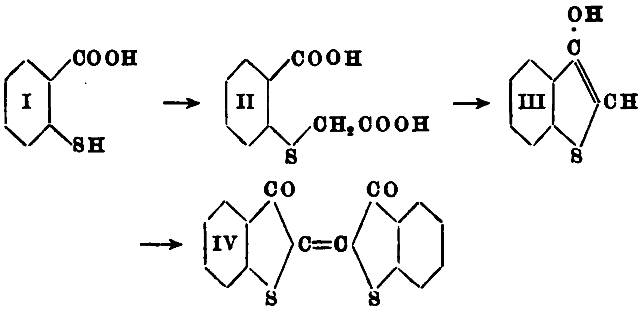
Über die Analyse von synthetischem wie von natürlichem Indigo liegen zwei umfangreiche Arbeiten vor. C. Bergtheil und R. V. Briggs[4]) diskutieren die bisherigen Methoden und empfahlen die $KMnO_4$-Titration nach vorhergehender Reinigung der Indigodisulfosäure durch Schütteln mit frisch gefälltem Baryumsulfat.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 72. — [2]) Monatsh. f. Chem. 26, 1253. — [3]) P. Friedlaender und P. Cohn, ibid. 23, 1003. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 729.

W. P. Bloxam[1]) zieht es vor, Indigo zunächst zur Tetrasulfosäure zu sulfieren, mit Kaliumacetat auszufällen und mit Titanchlorür nach Knecht zu titrieren. Wegen der zahlreichen Details, die bei der Anführung der Analysen eingehalten werden müssen, sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Die Publikation von Bloxam enthält gleichzeitig Angaben über Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Indigomono-bis-tetrasulfosäuren, deren Salze zum Teil schön kristallisiert erhalten wurden.

Eine Erweiterung erfuhr das Indigogebiet durch die Darstellung des sogenannten Thioindigo durch P. Friedlaender[2]), in welchem sich an Stelle der beiden NH-Gruppen des Indigblaues Schwefel befindet. Die Darstellung verläuft nach den bisherigen Angaben analog der des Indigos. Verwendet man bei der Synthese statt Anthranilsäure Thiosalicylsäure (I) und läßt darauf Chloressigsäure einwirken, so resultiert die der Phenylglycin-o-carbonsäure entsprechende Phenylthioglykol-o-carbonsäure (II), die durch Erhitzen mit Ätznatron Wasser verliert und in Thioindoxylcarbonsäure bzw. Thioindoxyl (III) übergeht. Letzteres läßt sich durch Oxydationsmittel zu Thioindigo (IV) oxydieren:



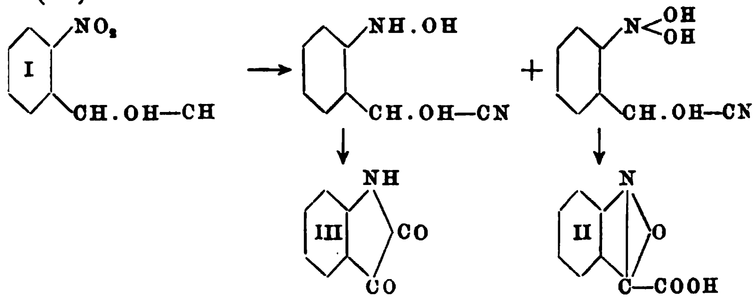
Der Farbstoff verhält sich dem Indigblau sehr ähnlich und teilt dessen Schwerlöslichkeit, Sublimationsfähigkeit und die Eigenschaft, mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Küpe zu liefern, aus welcher sich Textilfasern färben lassen. Die Nuance ist ein bläuliches Rot, das sich als außerordentlich widerstandsfähig gegen Licht und Oxydationsmittel erwiesen hat.

Auf einige neuere Arbeiten über Indol (aus Monomethyl-o-toluidin) von O. Carasco[3]) und Tryptophan von Ellinger[4]) und Neuberg[5]) sei hier nur hingewiesen.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 735. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1060; Liebigs Ann. d. Chem. 351, 390. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 15, I, 699. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2515. — [5]) Charité Ann. 30.

Isatin konnte von G. Heller[1]) auf folgendem neuen Wege synthetisch erhalten werden: o-Nitromandelsäurenitril (I) (aus o-Nitrobenzaldehyd und Blausäure) geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte in einen basischen Körper über, der sich wie eine lockere Verbindung von gleichen Molekülen Hydroxylamino- und Dihydroxylaminomandelsäurenitril verhält. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure geht die (hypothetische) Dihydroxylaminsäure (über Nitrosomandelsäurenitril) in Anthroxansäure (II) über, während sich das Hydroxylaminderivat in Isatin (III) verwandelt:



Farbstoffe unbekannter Konstitution.

Von R. Willstätter[2]) liegt eine umfangreiche Arbeit über das Chlorophyll vor, die nicht nur für die chemische Zusammensetzung dieses wichtigen Farbstoffs von großem Interesse ist, sondern auch auf seine biologische Rolle bei der Pflanzenernährung ein ganz neues Licht wirft. Es wurde festgestellt, daß reines Chlorophyll, dessen Gewinnung ausführlich beschrieben wurde, weder Eisen noch Phosphor enthält (daher auch keinen Lecithinkomplex), dagegen beträchtliche Mengen Magnesium in komplexer Bindung, die von Säuren leicht, von Alkalien dagegen selbst bei 180° nicht gelöst wird. Es ist verlockend, diesem Metall eine integrierende Rolle bei der CO_2-Aufnahme der Pflanze zuzuschreiben (Grignardsche Synthesen) und das synthetisierende (reduzierende) Leben der Pflanze (Magnesium) dem abbauenden (oxydierenden) Leben der Tiere (mit ihren eisenhaltigen Blutfarbstoffen) gegenüberzustellen.

Rein chemisch scheint in dem Chlorophyll ein Ester vorzuliegen, der durch Einwirkung von Alkalien unter Bildung eines stickstofffreien Alkohols $C_{20}H_{40}O$(?) und grüner magnesiumhaltiger

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2339. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 250, 1 bis 83.

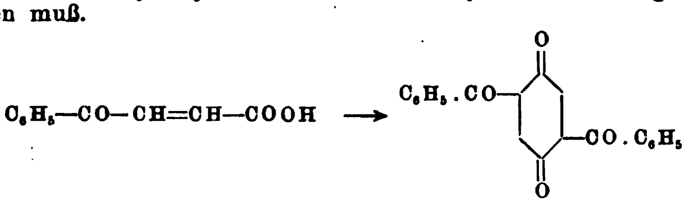
Alkalisalze gespalten wird. Es werden zwei Reihen von Umwandlungsprodukten beschrieben, Phytochlorine und Phytorhodine, welche 28 Kohlenstoffatome zu enthalten scheinen ($C_{28}H_{33}O_5N_3$, $C_{28}H_{33}O_4N_3$, $C_{28}H_{35}O_6N_3$) und auf Grund ihrer verschiedenen Basizität usw. voneinander getrennt und in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnten.

Durch Zurückführung auf die gleichen Abbauprodukte ist schon vor einiger Zeit die chemische Verwandtschaft der beiden biologisch wichtigsten Farbstoffe lebender Organismen erkannt worden: des Chlorophylls und Hämatins, das als solches oder als Reduktionsprodukt in Verbindung mit Eiweiß in den Hämoglobinen der roten Blutkörperchen vorliegt. Von Wichtigkeit für die Kenntnis des Hämatinmoleküls ist namentlich die Aufklärung der Konstitution seiner Oxydationsprodukte, der Hämatinsäure, welche nach Küster sehr wahrscheinlich als ein Maleïnsäurederivat von der Formel

$$\begin{array}{r} CH_3-C.COOH \\ \| \quad\quad\;\; \\ COOH-CH_2-CH_2-C-COOH \end{array}$$

aufzufassen ist. Danach läge in dem sogenannten Hämopyrrol ein homologes Pyrrol vor. Eingehende synthetische wie analytische Versuche auf diesem Gebiet verdanken wir W. Küster[1]) und seinen Schülern, ferner J. Buraczewski und L. Marchlewski[2]), die hier im Detail nicht wiedergegeben werden können.

T. Kozniewski und L. Marchlewski[3]) stellten Versuche an, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen den vielleicht zu obiger Gruppe gehörigen tierischen Lipochromen und Farbstoffen festzustellen, die vor längerer Zeit von v. Pechmann durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Benzoylakrylsäure erhalten wurden. Es scheint, daß hier Chinonbildung eintritt und das Produkt aus Benzoylakrylsäure als Dibenzoylchinon aufgefaßt werden muß.



Ein den Lipochromen sehr ähnliches Absorptionsspektrum zeigt nach den Angaben von L. Marchlewski und L. Matejko[4]) das Bixin (Orleanfarbstoff), das in reinem kristallisierten Zustande

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 229; Liebigs Ann. d. Chem. 345, 1; 346, 1. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 331. — [3]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906, S. 81. — [4]) Ibid. 1905, S. 745.

erhalten wurde. Es liefert ein kristallisierendes Natriumsalz, $C_{28}H_{33}O_5Na$, und enthält eine Methoxylgruppe.

Weitere Untersuchungen von C. L. Jackson und L. Clarke[1]) bestätigten die von ihnen angenommene[2]) Zusammensetzung des Curcumins, $C_{14}H_{14}O_4$. Beim Erhitzen mit JH spaltet sich 1 Mol. $J.CH_3$ ab.

Über den Farbstoff des Safrans, das Crocetin, machte F. Dekker[3]) einige Angaben; es gelang, ein Kalium- und Natriumsalz aus verdünntem Alkohol kristallisiert zu erhalten.

Nach den Untersuchungen von W. H. Bloemendal[4]) scheint der in dem sogenannten surinamischen Grünholz (Bignonia) vorkommende gelbe Farbstoff mit Lapachol, $C_{15}H_{14}O_3$, identisch zu sein.

An dieser Stelle sei auch auf die Untersuchungen von C. Liebermann[5]) über die sogenannte Xanthophan- und Glaukophansäure hingewiesen, deren Abschluß man mit Interesse entgegensehen darf. Beide Verbindungen bilden sich nach einer früheren Beobachtung von L. Claisen bei Einwirkung von Natriumacetessigester auf Methyloxymethylenacetessigester, somit in letzter Linie aus Substanzen, die bei Synthesen im Pflanzenkörper zur Verfügung stehen (Ameisensäure, Essigsäure) und scheinen mit Resorcinderivaten in Zusammenhang zu stehen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2269. — [2]) Dieses Jahrb. XV, S. 477 (1905). — [3]) Chem.-Ztg. 30, 18, 705. — [4]) Pharm. Weekblad 43, 678. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2071.

Teer- und Farbenchemie II.

Von

P. Friedlaender.

Roh- und Zwischenprodukte.

Als zu dieser Kategorie gehörig sei auch in diesem Bericht einer Anzahl aliphatischer Verbindungen gedacht, die durch Ausarbeitung neuer Methoden technisch zugänglich geworden sind und eventuell für die Teerfarbenindustrie nutzbar gemacht werden können.

Durch Einwirkung wässeriger Alkalien vermochte das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg, das sich schon seit einiger Zeit erfolgreich mit der Darstellung gechlorter Äthane, wie $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, C_2Cl_6, $C_2H_2Cl_2$, aus Acetylen und deren technischer Verwertung beschäftigt[1]), Acetylentetrachlorid in Trichloracetylen[2]) $CCl_2{=}CHCl$ überzuführen. Statt aus Acetylen, Chlor und Antimonchlorid will das Salzbergwerk Neustaßfurt[3]) Acetylentetrachlorid (weniger vorteilhaft) durch Einwirkung von Acetylen auf Chlorschwefel bei Gegenwart von Eisen gewinnen. Diese Verbindungen dürften nicht nur als indifferente Lösungsmittel Verwendung finden, sondern auch wegen ihrer Überführbarkeit in gechlorte Essigsäuren auch für chemische Synthesen (Indigo) sich als brauchbar erweisen.

Durch Umsetzung mit Anilin erhielten G. Imbert und das Konsortium für elektrochemische Industrie aus Acetylentetrachlorid bzw. Trichloräthylen Acetylentriphenyltriamin[4]) $(C_6H_5NH)_2 . C{=}CHNHC_6H_5$.

Von sonstigen Halogenverbindungen der Fettreihe sei hier erwähnt ein technisches Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid[5]), $CH_2(SO_2Cl)_2$, aus Methionsäure und Phosphor-

---

[1]) Dieses Jahrb. XIV, S. 493 (1904). — [2]) D. R.-P. 171900 vom 27. Mai 1905. — [3]) D. R.-P. 174068 vom 28. Juli 1904. — [4]) D. R.-P. 180011 vom 23. April 1905. — [5]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 171935 vom 22. Februar 1905.

pentachlorid, von Jodmethyl[1]) aus Dimethylsulfat und Jodkalium, von Monochlorhydrin[2]) aus Glycerin durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure unter Druck. Auch für die Gewinnung von Kohlenstofftetrachlorid liegen einige neue Modifikationen der bekannten Umsetzung von CS_2 und S_2Cl_2 vor[3]).

Die zunehmende Bedeutung der Ameisensäure geht schon aus den zahlreichen Versuchen hervor, technische Variationen an dem alten Darstellungsverfahren aus Kohlenoxyd, Wasser und Ätznatron auszuarbeiten. So soll man nach dem Vorschlag der elektrochemischen Werke Bitterfeld[4]) CO unter Druck auf Ätznatron in groben Stücken einwirken lassen, während R. Koepp u. Co.[5]) sehr konzentrierte wässerige Natronlauge (Siedep. 175⁰) verwendet und bei etwa 160⁰ unter 5 bis 7 Atm. Druck reagieren läßt. Über die Gewinnung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, die wegen der Zersetzlichkeit der Säure durch konzentrierte H_2SO_4 Schwierigkeiten bereitet, vgl. M. Hamel[6]).

Um die Gewinnung von Essigsäureanhydrid aus dem technischen essigsauren Kalk (ohne vorherige Überführung in das Natriumsalz) und Sulfurylchlorid zu ermöglichen, mischt der Verein für chemische Industrie[7]) denselben mit trocknem Natriumsulfat. Von praktischem Interesse, wenn auch noch nicht in Verwendung, ist das Verfahren von Dr. R. Sommer[8]), nach welchem Acetate mit Siliciumfluorid nach der Gleichung

$$2\cdot\left\{\begin{matrix}CH_3COONa\\ CH_3COONa\end{matrix}\right. + SiF_4 = 2\cdot\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O + SiO_2 + SiF_6Na_2 + 2\,NaF$$

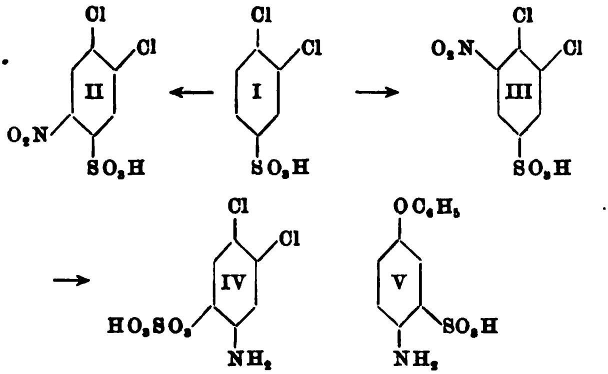
bei etwa 200⁰ glatt zu Essigsäureanhydrid umgesetzt werden können. Aus dem Rückstande wird das erforderliche SiF_4 mit H_2SO_4 regeneriert. Über die Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure (Kalle u. Co.[9]) vgl. S. 417.

Die neu beschriebenen Verfahren zur Darstellung einiger aromatischer Verbindungen können hier kurz behandelt werden, da die betreffenden Substanzen meist nur für wenige Spezialfälle der Farbenfabrikation von Interesse sind.

Zwei bei der Nitrierung von o-Dichlorbenzolsulfosäure (I) entstehende Mononitrosäuren (II, III) lassen sich nach der Aktien-

---

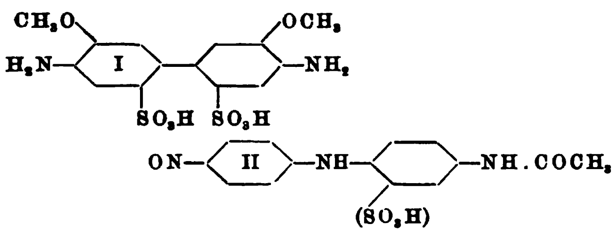
[1]) Dr. Weinland und Dr. K. Schmid, D. R.-P. 175209 vom 17. Februar 1905. — [2]) Deutsche Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, D. R.-P. 180668 vom 21. Januar 1906. — [3]) Franz. Pat. 355423 vom 21. Juni 1905; 357781 vom 15. September 1905; Amer. Pat. 794789, 794790, 808100 und andere. — [4]) D. R.-P. 179515 vom 15. April 1905. — [5]) Engl. Pat. 7875 vom 5. Juni 1904. — [6]) D. R.-P. 169730 vom 6. März 1903. — [7]) D. R.-P. 171787 vom 1. Dezember 1904. — [8]) D. R.-P. 171146 vom 25. Mai 1905. — [9]) D. R.-P. 180875 vom 27. Oktober 1905.



gesellschaft für Anilinfabrikation[1]) durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze trennen.

Dieselbe Firma beschrieb eine o-Dichloranilinsulfosäure[2]) von der Stellung IV, die als alleiniges Sulfurierungsprodukt des o-Dichloranilins erhalten wird, sowie eine durch Sulfurieren von Aminophenyläther gewonnene Sulfosäure V[3]).

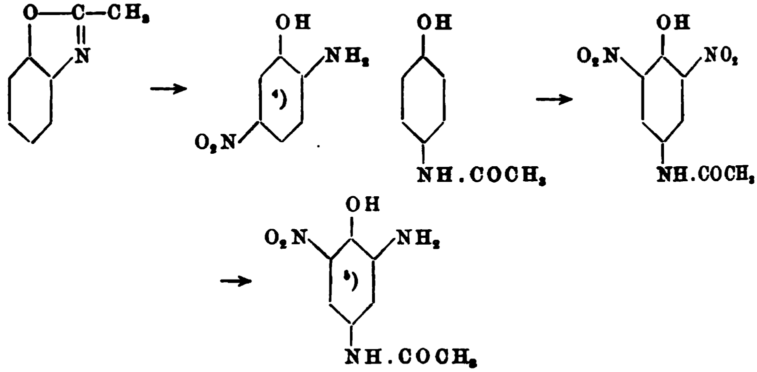
Die elektrolytischen Reduktionsverfahren sind gegenwärtig nach jahrelanger Bearbeitung so weit ausgebildet, daß sie für die technische Darstellung von Benzidin, Tolidin und Dianisidin mit den bisherigen chemischen Methoden wirksam konkurrieren können. Neue Angaben über die im Prinzip bekannten Reaktionen liegen vor seitens Friedr. Darmstädter[4]), der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]), Dr. M. Bodenstein[6]); wegen der Details muß auf die Originalpatente verwiesen werden. Eine Dianisidin-(phenetidin)disulfosäure I[7]) gewann die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Sulfurieren von Dianisidin (phenetidin):



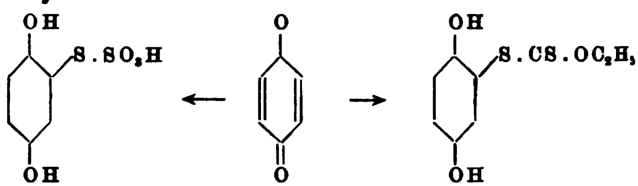
[1]) D. R.-P. 175022 vom 29. Januar 1905. — [2]) D. R.-P. 172461 vom 28. Juli 1904. — [3]) D. R.-P. 169357 vom 9. November 1904. — [4]) D. R.-P. 181116 vom 15. März 1903. — [5]) D. R.-P. 172654 vom 15. September 1903; 168273 vom 30. April 1903. — [6]) D. R.-P. 172569 vom 30. Juli 1905. — [7]) D. R.-P. 172106 vom 25. Mai 1905; 174497 vom 31. Oktober 1905.

Für die Fabrikation von Chinonimid- und Schwefelfarbstoffen von Interesse ist die glatte Bildung eines p-Nitrosoderivates des Acetamino-p-diphenylamins oder dessen o-Sulfosäure (II) nach L. Cassella u. Co.[1]). Eine einheitliche p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure konnte E. Erdmann[2]) durch Sulfurieren der Base mit Schwefelsäuremonohydrat bzw. 20proz. Anhydrid bei 110 bis 130° erhalten.

Einige Nitroderivate von o-Amidophenolen, deren Genesis aus nachstehenden Formeln ersichtlich ist, sind, wie zahlreiche frühere[3]), zur Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe bestimmt.



Die Additionsfähigkeit des Chinons und seiner Chlorderivate gegen Schwefelverbindung vom Typus HS—R (Thioschwefelsäure, Rhodanwasserstoff, Xanthogensalze usw.) läßt sich nach den Beobachtungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik[6]) zur Gewinnung von Thioderivaten des Hydrochinons verwerten, die für die Synthese von Schwefelfarbstoffen benutzt werden können.



Auf die von C. Mettler ausgearbeitete, auch in Patenten[7]) beschriebene elektrolytische Reduktionsmethode aromatischer Carbon-

[1]) D. R.-P. 176046 vom 15. November 1904. — [2]) D. R.-P. 181179 vom 22. November 1905. — [3]) Vgl. dieses Jahrb. XIV, S. 497 (1904); XV, S. 481 (1905). — [4]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 165650 vom 4. November 1904. — [5]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 172978 vom 22. Oktober 1903. — [6]) D. R.-P. 175070 vom 26. Mai 1905. — [7]) D. R.-P. 166181 vom 16. Juli 1904; 177490 vom 18. November 1904.

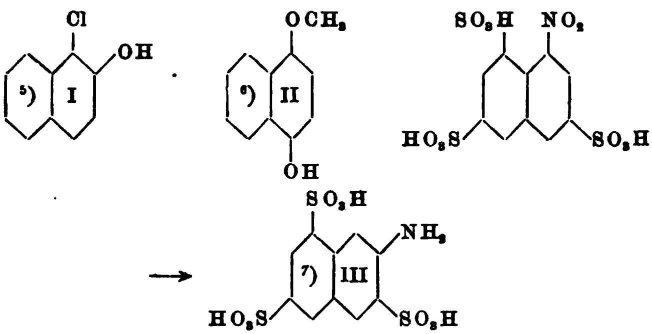
säureester zu aromatischen Alkoholen und deren Ester wurde bereits hingewiesen (S. 429). Das noch immer nicht befriedigend gelöste Problem, Toluol(derivate) direkt zu Benzaldehyd(derivaten) zu oxydieren, ist auch neuerdings wieder bearbeitet worden, und zwar schlagen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) Cerdioxyd, die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) Mangansuperoxyd bzw. elektrolytisch gewonnenes Manganisulfat und Schwefelsäure als Oxydationsmittel vor. Hinsichtlich der Oxydationsschmelze der Kresole, die nach P. Friedlaender und O. Loew-Beer[3]) mittels Kupferoxyd und Ätzalkali in die entsprechenden Oxycarbonsäuren übergeführt werden können, vgl. S. 430, desgl. S. 431 hinsichtlich der Darstellung von Arylanthranilsäuren aus Halogenbenzolen und Anthranilsäure (J. Goldberg und F. Ullmann[4]).

Von Naphtalinderivaten sind folgende als neu zu verzeichnen:

1-Chlor-2-naphtol (I) aus β-Naphtolnatrium und unterchlorigsaurem Natron;

1,4-Dioxynaphtalinmonoalkyläther (II) aus 1,4-Dioxynaphtalin und Alkohol, und

β-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure (III), die sich nach Kalle u. Co. in einer etwas auffallenden Reaktion, vielleicht über



eine intermediäre Nitrosonaphtoltrisulfosäure, durch Erhitzen von α-Nitronaphtalintrisulfosäure mit Ammoniak auf etwa 150° gewinnen läßt.

Die Arylierung der Aminogruppe in 1,8-Naphtylamin- und 1,8-Aminonaphtolsulfosäuren gelingt nach Kalle u. Co.[8]) und den

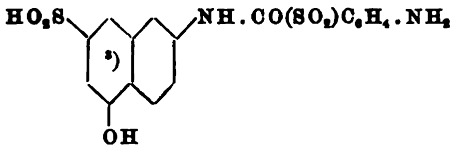
---

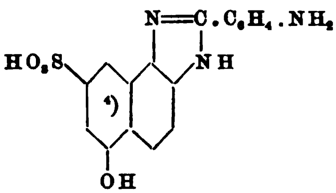
[1]) D. R.-P. 174238 vom 4. Juni 1903. — [2]) D. R.-P. 179589 vom 30. Juli 1899; 175295 vom 30. Juli 1903. — [3]) D. R.-P. 170230 vom 27. Mai 1905. — [4]) D. R.-P. 173523 vom 21. Februar 1905. — [5]) Kalle u. Co., D. R.-P. 168824 vom 30. August 1904. — [6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 173730 vom 9. September 1905. — [7]) D. R.-P. 176621 vom 7. Juli 1905. — [8]) D. R.-P. 170630 vom 11. August 1900.

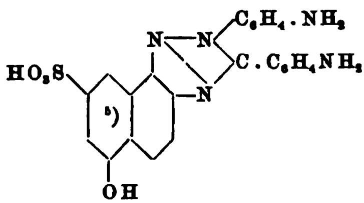
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) bereits beim Erhitzen der Säuren mit p-Toluidin usw. und Wasser. Die entstehenden Verbindungen sind wertvolle Komponenten für die Gewinnung schwarzer Wollazofarbstoffe.

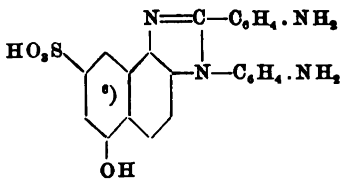
Über die interessante Einführung von Aminogruppen in den Naphtalinkern durch Natriumamid von Fr. Sachs[2]) wurde bereits auf S. 427 berichtet.

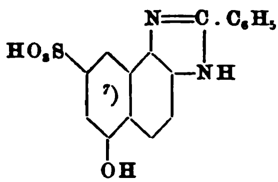
Die gute Aufnahme, welche die von der Gesellschaft für chemische Industrie als Rosanthrene auf den Markt gebrachten Azokombinationen von Naphtalinderivaten fanden, welche eine auf der Faser diazotierbare externe NH_2-Gruppe enthalten, gab Veranlassung zur Darstellung einiger weiterer derartiger Verbindungen, die nachstehend zusammengestellt sind:









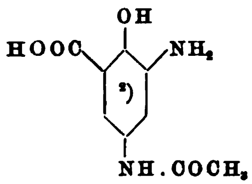
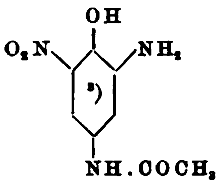
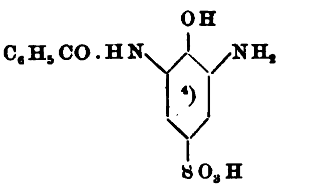


---

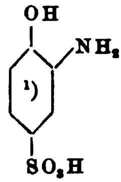
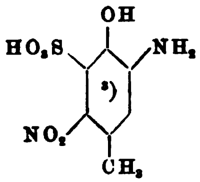
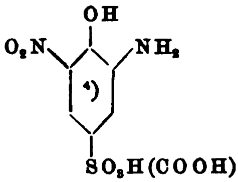
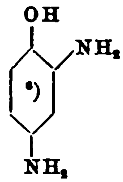
[1]) D. R.-P. 181929 vom 27. April 1905. — [2]) D. R.-P. 173522 vom 8. Dezember 1904; 181333 vom 24. August 1905. — [3]) Gesellschaft für chemische Industrie, D. R.-P. 170045 vom 1. Juni 1902. — [4]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 167139 vom 22. November 1904. — [5]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 180031 vom 1. März 1904. — [6]) Dieselben, D. R.-P. 172981 vom 7. April 1905; 175023 vom 24. Oktober 1905. — [7]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 181178 vom 30. November 1905.

Azofarbstoffe.

Es muß als ein erfreuliches Zeichen für die Entwickelung der Färberei begrüßt werden, daß zum Schwarzfärben von Wolle gegenüber den billigen sauren Disazofarbstoffen die wesentlich teureren, aber echten nachchromierbaren Azofarbstoffe in den letzten Jahren mehr und mehr in Verwendung kommen — eine Tatsache, die auch schon aus der großen Zahl der hierhergehörigen Patente zu entnehmen ist. Das größte Kontingent stellen auch diesmal, wie schon in früheren Jahren [1]), die aus o-Aminophenolen erhältlichen o-Oxyazofarbstoffe, die bekanntlich fast durchweg die typische Eigenschaft besitzen, daß ihre in saurem Bade hergestellten unansehnlichen und alkaliunechten Färbungen beim Nachbehandeln mit Chromat in satte und außerordentlich echte übergehen. Der Inhalt der einschlägigen Patente ist aus nachstehender Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich:

Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
 [2])	Naphtol-, Dioxy- und Aminooxynaphtalinsulfosäuren	dunkelblau bis blauschwarz
 [3])	"	blauviolett
 [4])	"	dunkelblau bis blauschwarz

[1]) Dieses Jahrb. XIV, S. 498 (1904); XV, S. 484 (1905). — [2]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 170819 vom 24. Mai 1903. — [3]) Dieselben, D. R.-P. 179224 vom 21. Januar 1904. — [4]) Dieselben, D. R.-P. 177622 vom 20. Oktober 1903.

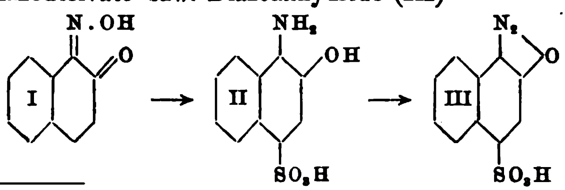
Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
	1,5-Aminonaphtol	schwarz
Nitro-, Chlor-, Methyl- usw. o-Aminophenole [2])	1,8-Phenylnaphtylaminsulfosäure	"
	β-Naphtol	violettschwarz
	β-Oxynaphtoësäure	grünliches Indigoblau (nicht nachchromiert)
o-Aminophenole (Kresole) o-Amino-p-Chlorphenol [5])	Chromotropsäure und 1,8-Chlornaphtolsulfosäuren	blau
	2 Mol. verschiedener Naphtalinkomponenten	braun- bis violettschwarz

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 174557 vom 28. November 1902; 180481 vom 17. Februar 1903. — [2]) Chemische Fabrik vorm. Sandoz, D. R.-P. 175625 vom 27. Oktober 1905. — [3]) Aus o-Amino-p-kresol-o-sulfosäure durch Acetylieren und Nitrieren: Kalle u. Co., D. R.-P. 168857 vom 14. März 1903. — [4]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. 171904 vom 17. Januar 1905; 172988 vom 1. April 1905. — [5]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 168610 vom 14. März 1905; 174789 vom 7. Juli 1905; 174905 vom 6. September 1905; 177624 vom 14. Januar 1906; 181124 vom 2. März 1906; 175827 vom 11. Juli 1905; 178304 vom 10. Dezember 1905. — [6]) Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 168299 vom 3. Januar 1905.

Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
Sulfanilsäure usw.[1]	m-Aminophenol (Kresol)	braun
o-Aminonaphtolsulfosäuren[2]	"	"
Anilin-, Toluidin-Naphtylaminsulfosäuren[3]	o-Nitrophenol, Acet-o-aminophenol	gelbbraun
Nitrobenzidin[4]	1 Mol. Salicylsäure, 1 Mol. 1,2-Naphtolsulfosäure	orangebraun
p-Nitro- bzw. p-Acetamino-o-aminophenole und deren Chlor-, Sulfo- und Carboxylderivate[5]	Naphtolsulfosäure usw.	blauschwarz bis schwarz

Die bekannten Darstellungsmethoden für diese Azofarbstoffe werden in einigen Fällen, namentlich für die Azoderivate der Chromotropsäure, zweckmäßig dahin abgeändert, daß man die Kombination nicht wie üblich in ätz- oder sodaalkalischer Lösung vornimmt, sondern neutral oder bei Gegenwart von etwas Essigsäure[6], oder bei Gegenwart von Kalk, Strontian, Zinkoxyd usw. (Farbwerke Höchst).

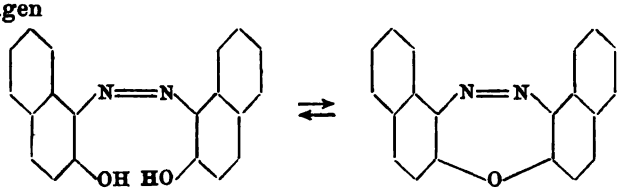
Eine besondere an Bedeutung in letzter Zeit erheblich zunehmende Gruppe von nachchromierbaren o-Oxyazofarbstoffen bilden die Azoderivate der o-Aminonaphtole und deren Sulfosäuren. Für die Darstellung dieser Farbstoffe ging man anfänglich von o-substituierten α- und β-Naphtylaminderivaten aus, in welchem die o-Substituenten (Cl, SO_3H) nach dem Diazotieren infolge des lockernden Einflusses der o-Diazoniumgruppe leicht durch OH ersetzbar sind. Neuerdings[7] hat man jedoch die Bedingungen ermitteln können, unter denen sich die bisher für nicht diazotierbar gehaltenen o-Aminonaphtolderivate mit salpetriger Säure (ohne Oxydation) glatt in ihre Diazoderivate bzw. Diazoanhydride (III)



[1]) Société anon. mat. color. St. Denis, D. R.-P. 169579 vom 6. Februar 1903. — [2]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. 173248 vom 13. Februar 1904. — [3]) Mit nachheriger Reduktion bzw. Verseifung zu m-Amino-p-oxyazofarbstoffen: Wülfing, Dahl u. Co., D. R.-P. 174106 vom 21. Juni 1905. — [4]) Kalle u. Co., D. R.-P. 166980 vom 11. August 1904. — [5]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 172643 vom 24. März 1903; 172731 vom 10. April 1903; 172732 vom 26. Mai 1903. — [6]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. 172457 vom 19. November 1905; 173249 vom 22. November 1905. — [7]) Vgl. auch dieses Jahrb. XV, S. 486 (1905).

überführen lassen, die sich, einmal gebildet, durch große Beständigkeit auszeichnen, so daß sie ohne Zersetzung in Sulfo- und Nitroderivate umgewandelt werden können[1]). Die Diazotierung gelingt nach den Angaben der Anilin- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy u. Co.[2]) bei Abwesenheit freier Mineralsäuren und Anwesenheit von Kupfer- oder Eisensalzen, nach Kalle u. Co.[3]) bei Verwendung von Zink-, Nickel- oder Quecksilbersalzen. Auch lassen sich 1,2-Aminonaphtolsulfosäuren durch Essigsäureanhydrid (auffallenderweise) zuerst an der Hydroxylgruppe acetylieren, dann ganz normal diazotieren und die o-acetylierten Farbstoffe nachträglich wieder verseifen[4]).

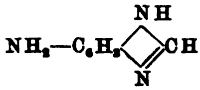
Als Ausgangsmaterial eignen sich in erster Linie Aminonaphtolsulfosäuren, die durch Einwirkung von Bisulfit auf o-Nitrosonaphtol(sulfosäuren) (I, II) entstehen und so leicht zugänglich sind. Für die Kombination ihrer Diazoverbindung, die sich zweckmäßig meist bei etwas höherer Temperatur (40°) vollzieht, werden Naphtalinderivate, in erster Linie β-Naphtol bevorzugt. Die betreffenden Farbstoffe[5]) geben beim Nachchromieren schwarze bis blauschwarze Nuancen von außerordentlicher Echtheit; rote bis blaurote wurden von J. R. Geigy u. Co.[6]) durch Verwendung von Phenylmethylpyrazolon als zweite Komponente erhalten; eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse, die an verschiedenen β-Naphtolkombinationen beobachtet wurden, lassen sich nach J. R. Geigy u. Co.[7]) darauf zurückführen, daß diese Farbstoffe in ringförmige innere Anhydride übergehen, die eine wesentlich geringere Löslichkeit zeigen



Von in saurem Bade direkt färbenden Azofarbstoffen ist auch diesmal nur eine geringe Zahl von untergeordneter technischer Bedeutung zu verzeichnen. Neu patentiert wurden folgende Kombinationen:

[1]) Kalle u. Co., D. R.-P. 176618 vom 29. Januar 1905; 176620 vom 14. Mai 1905; 176619 vom 26. März 1905. — [2]) D. R.-P. 171024 vom 5. März 1904; 172446 vom 9. August 1904. — [3]) D. R.-P. 175593 vom 18. Oktober 1904; 178621 vom 19. Januar 1905; 178936 vom 7. Juli 1905. — [4]) Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 181714 vom 28. Dezember 1904. — [5]) Kalle u. Co., D. R.-P. 171667 vom 12. Januar 1904; Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy, D. R.-P. 169683 vom 1. Juli 1904; 181326 vom 10. Mai 1904. — [6]) D. R.-P. 168123 vom 4. März 1905. — [7]) D. R.-P. 173011 vom 7. Januar 1905; 176227 vom 10. Februar 1906; 177925 vom 23. Januar 1906.

Gelbe: m-Xylidin-o-sulfosäure + Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure [1]) (von tartrazinähnlicher Nuance), Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphtylaminsulfosäuren + 1,4-Dichlor-2,6-phenylendiamin [2]) (gelb bis orangegelb). Ein basisches, zum Färben von Leder, Jute usw. bestimmtes Gelb erhielten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. [3]) durch Kombination von Aminobenzimidazolon



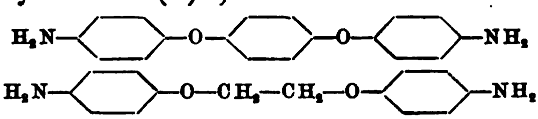
mit Phenylmethylpyrazolon.

Rote bis violette Farbstoffe erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe und Monoäthyl-1,4-dioxynaphtalin [4]), ferner durch nachträgliches Alkylieren verschiedener Aminophenolazoderivate [5]).

Blauschwarze bis schwarze Azofarbstoffe erhielten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. aus Mononitroacet-p-phenylendiamin [6]) + 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren und nachherigem Entacetylieren, ferner aus p-Nitranilin (und anderen Aminen) + Phenyl-1,8-aminonaphtolsulfosäuren [7]), und die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [8]) aus Nitroanisidin oder Nitroamidokresoläther + 2,8-Aminonaphtol-6,8-disulfosäure mit nachheriger Reduktion der Nitrogruppe.

Für die Darstellung Baumwolle direkt färbender Azo- und Polyazofarbstoffe scheint die Ära des Benzidins und der bekannten Analoga desselben zunächst abgeschlossen zu sein. Von den vorliegenden Patenten enthalten nur zwei Kombinationen, bei welchen (neue) p-Diamine als Diazotierungskomponenten verwandt werden, nämlich Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther (I) [9]) (aus Hydrochinonkalium und p-Nitrochlorbenzol) und p-Diaminodiphenyläthylenäther (II) [10]):

I. II.

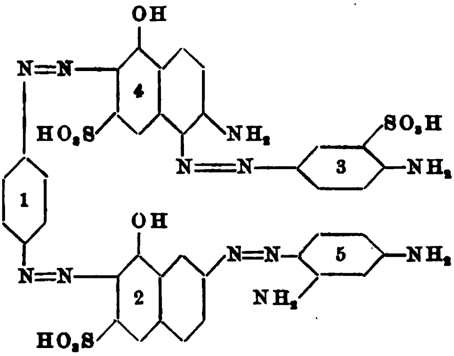


---

[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 175290 vom 4. August 1905; 176954 vom 6. Dezember 1905. — [2]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 177623 vom 4. August 1905. — [3]) D. R.-P. 181783 vom 26. April 1906. — [4]) D. R.-P. 176640 vom 14. September 1905. — [5]) D. R.-P. 181782 vom 27. März 1906. — [6]) D. R.-P. 172168 vom 8. Mai 1904. — [7]) D. R.-P. 179829 vom 27. April 1905. — [8]) D. R.-P. 169826 vom 14. Oktober 1904. — [9]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 178803 vom 1. Oktober 1905. — [10]) Dieselben, D. R.-P. 177178 vom 24. Oktober 1905.

Die aus beiden durch Kombination mit (1 und 2 Mol.) 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure dargestellten roten säureechten Baumwolldiazofarbstoffe verdanken ihre brauchbaren Eigenschaften nicht den p-Diaminen, sondern der Aminonaphtolsäure, der wir als integrierendem Bestandteil auch noch in einigen anderen Patenten dieser Gruppe begegnen.

So beschreibt die Gesellschaft für chemische Industrie[1]) orange bis bordeauxrote Baumwolldisazofarbstoffe aus tetrazotiertem Azo- oder Azoxy-m-m-diaminobenzol (toluol) und (1 und 2 Mol.) dieser Säure, die sich auf der Faser unter Nuancenvertiefung diazotieren und entwickeln lassen. Als Beispiel für den Aufbau komplizierterer Polyazofarbstoffe sei hier der von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[2]) beschriebene schwarze Baumwollfarbstoff in seiner Struktur wiedergegeben, wobei die Reihenfolge der Operationen durch Zahlen angedeutet ist.



Zu der wiederholt besprochenen Gruppe der Rosanthrene[3]) gehören Azoderivate der 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure, in welcher die 5-Aminogruppe noch in irgend einer Weise mit einem amidierten Benzolkern verbunden ist (vgl. die betreffenden Naphtalinderivate S. 482). Derartige Farbstoffe wurden beschrieben von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]) und von L. Cassella u. Co.[5]).

Auf dem Gebiete der für Pigmente und Lackfarben bestimmten Azofarbstoffe liegt auch diesmal wieder eine recht erhebliche Anzahl von neuen Vorschlägen vor, und da die Eignung eines Azofarbstoffes für diese Zwecke keine konstitutive Eigenschaft ist, finden sich hier die heterogensten Kombinationen.

---

[1]) D. R.-P. 169 732 vom 6. Dezember 1903. — [2]) D. R.-P. 180 147 vom 9. November 1905. — [3]) Vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 493 (1903); XV, S. 488 (1905). — [4]) D. R.-P. 172 319 vom 26. Februar 1904. — [5]) D. R.-P. 175 666 vom 20. Juni 1905.

Für die Herstellung roter und violetter Farblacke empfiehlt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation die Kombinationen von β-Naphtol(sulfosäuren) mit m- und p-Aminophenyltriazolnaphtalinsulfosäuren[1]):

$$C_{10}H_5(SO_3H)\genfrac{}{}{0pt}{}{-N}{-N}\!\!>NC_6H_4NH_2,$$

die durch Kuppelung von Nitranilinen mit β-Naphtylaminsulfosäuren und darauf folgende Oxydation (zum Triazolderivat) und Reduktion erhalten werden. Für gelb- bis rotorangefarbene Lacke verwendet dieselbe Firma die Kombinationen Sulfanilsäure (Naphtionsäure usw.) + o-Nitrophenol[2]) sowie o-Chlor-p-nitranilin[3]) + β-Naphtol. Zu nennen sind hier ferner die Azofarbstoffe aus Benzidinsulfondisulfosäure[4]) + 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon (rotorange) und o-Anisidin[5]) bzw. o-Toluidin + 1,5-Naphtolsulfosäure (rot), von Anthranilsäure[6]) + β-Naphtol-6-sulfosäure (rot), von Diamidodixylylmethan[7]) + 2 Mol. R-Säure (rot).

Im Anschluß an frühere Patente[8]) findet die Badische Anilin- und Sodafabrik[9]), daß sich von substituierten Anilinen diejenigen (in Kombination mit β-Naphtolsulfosäuren) ganz besonders für rote Lackazofarbstoffe eignen, die zwei Substituenten (Cl, NO_2, CH_3, OCH_3) zur Aminogruppe in den Stellungen 3, 4 enthalten, wie z. B. m-Nitro-p-chloranilin, Nitro-m-xylidin, p-Dichlor-p-toluidin (+ β-Naphtol-3, 6-disulfosäure). Brauchbare scharlachrote Lacke liefert auch die Kombination o-Chlor-p-toluidinsulfosäure[10]) + β-Naphtol, Pigmente von der Nuance der Eosinbleilacke sollen nach den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[11]) aus den Azoderivaten der Acetyl(Benzoyl)-1, 8-Aminonaphtolsulfosäuren erhalten werden können.

Zur Erzeugung eines unlöslichen chromechten Schwarz auf der mit β-Naphtol imprägnierten Faser wollen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning diazotiertes p-Aminobenzolazo-m-toluidin[12]) (bzw. -m-phenylen(toluylen)diamin) benutzen, das entsprechende m-Aminoprodukt[13]) liefert ein Bordeaux,

---

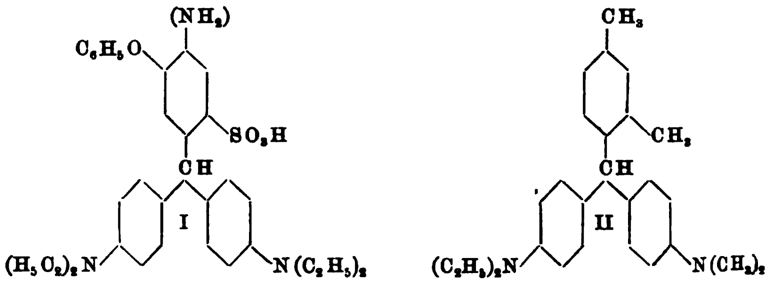
[1]) D. R.-P. 170477, 170513 vom 18. Oktober 1904; 174548 vom 20. Dezember 1904. — [2]) D. R.-P. 167468 vom 22. Juli 1904. — [3]) D. R.-P. 180301 vom 31. Dezember 1905. — [4]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 175217 vom 14. Januar 1905. — [5]) Dieselben, D. R.-P. 167497 vom 17. Juni 1904. — [6]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 175828 vom 13. Juli 1905. — [7]) Dieselben, D. R.-P. 169086 vom 19. Mai 1905. — [8]) Dieses Jahrb. XV, S. 489 (1905). — [9]) D. R.-P. 175396 vom 25. Oktober 1904. — [10]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 175378 vom 9. Januar 1904. — [11]) D. R.-P. 180089 vom 24. März 1904. — [12]) D. R.-P. 176045 vom 19. August 1904. — [13]) D. R.-P. 162627 vom 11. August 1904.

das vor dem α-Naphtylaminbordeaux den (jetzt kaum mehr ins Gewicht fallenden) Vorzug der leichteren Ätzbarkeit besitzt. Ein leicht reduzierbares Bordeaux wird nach L. Cassella u. Co.[1]) auch aus α-Naphtylamin erhalten, wenn man statt mit β-Naphtol mit β-Naphtol-7-sulfosäure + β-Naphtol grundiert.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Zahl der neu dargestellten Farbstoffe dieser Gruppe ist auch diesmal eine sehr geringe. Nachdem durch die bekannten Untersuchungen von Sandmeyer die Bedeutung einer o-ständigen Sulfogruppe für die Alkaliechtheit nachgewiesen war, lag es nahe, zur Darstellung derartiger Farbstoffe die verschiedenen technisch gangbaren synthetischen Methoden zu verwenden, und in dieser Richtung sind nicht unbedeutende Erfolge erzielt worden.

Nach bekanntem Schema kondensiert die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) zu diesem Zweck Tetraäthyldiaminobenzhydrol mit Amino-phenyläthersulfosäure und eliminiert aus dem Triphenylmethanderivat die Aminogruppe durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol und Kupferoxydul. Die entstehende Leukosäure I läßt sich zu einem grünlichblauen alkalischen Säurefarbstoff oxydieren.



Auch andere o-ständige Substituenten verhindern bekanntlich mehr oder weniger die Bildung farbloser Carbinolverbindungen bei der Einwirkung von Alkalien (aus sterischen Gründen). So erhält man nach der Anilinfarben- und Extraktfabrik vorm. J. R. Geigy u. Co.[3]) durch Kondensation von Hydrol mit m-Xylol und konzentrierter H_2SO_4 bei 0° bis 10° eine Leukobase II, die bei der Oxydation ein homologes Malachitgrün von wesentlich geringerer Alkaliempfindlichkeit liefert. m-Xylol kondensiert sich hierbei sehr viel leichter als die o- und p-Verbindung.

---

[1]) D. R.-P. 181 721 vom 11. Februar 1906. — [2]) D. R.-P. 171 684 vom 23. Februar 1905. — [3]) D. R.-P. 178 769 vom 3. Januar 1905.

Saure alkaliechte grüne bis blaugrüne Farbstoffe erhielt dieselbe Firma [1]) bei der Einwirkung von Dimethyl-p-aminobenzaldehyd auf ein Gemisch gleicher Moleküle eines Amins (oder dessen Sulfosäure, z. B. Äthylbenzylanilinsulfosäure) und verschiedener Naphtalin-(Chlornaphtalin-, Naphtol-)sulfosäuren. Zur Darstellung grüner Beizenfarbstoffe kondensierten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning [2]) 5-Nitro-2-sulfobenzaldehyd mit verschiedenen aromatischen Basen (Äthylbenzylanilin), reduzierten die Nitroleukoverbindung, diazotierten und kuppelten mit Salicylsäure und oxydierten schließlich zu einem Triphenylcarbinolazofarbstoff.

Welche Vorgänge bei der Bildung blauer Farbstoffe aus Hydrolen aus Amino-, Aminooxy- und Diaminodiphenylaminen auf der Faser [3]) anzunehmen sind, muß vorläufig dahingestellt bleiben, wie es auch unentschieden ist, ob die von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. [4]) aus Formaldehyd und 1,3-Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren erhaltenen roten bis violetten Produkte als Dinaphtylmethanderivate anzusehen sind.

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Die auf diesem Gebiete vorliegenden neuen Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning [5]) und der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. [6]) behandeln die Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaningruppe (vgl. S. 446). Die ersteren fanden, daß die roten sogenannten Isocyanine, die sich beim Behandeln von Alkylchinaldiniumsalzen (eventuell in Mischung mit Alkylchinoliniumsalzen) mit Alkalien oder Sulfiten bilden, durch Einwirkung von Formaldehyd in blaue Farbstoffe von allgemeinem Sensibilierungsvermögen übergeführt werden können. Sie haben als Pinacyanole Eingang in die photographische Praxis gefunden.

Die letztgenannte Firma benutzte die mittels aromatischen Sulfoestern oder Dialkylsulfaten erhältlichen Chinoliniumsalze als Ausgangsmaterial für Cyaninfarbstoffe.

Über den von G. Besthorn [7]) aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen lichtempfindlichen roten Farbstoff wurde bereits früher [8]) referiert.

---

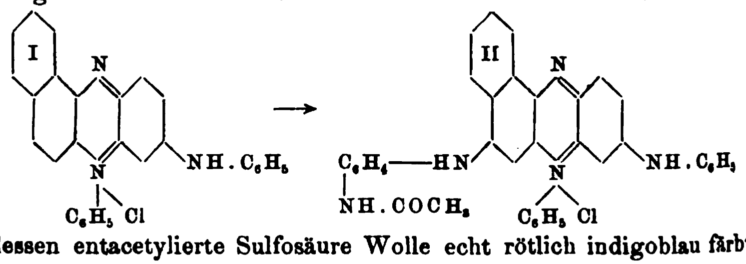
[1]) D. R.-P. 169 929 vom 4. September 1904. — [2]) D. R.-P. 175 825 vom 18. März 1905; 175 826 vom 22. Juni 1905. — [3]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. 166 308 vom 18. Februar 1904; 167 348 vom 14. Juli 1904; 168 080 vom 27. Oktober 1904. — [4]) D. R.-P. 179 020 vom 21. Oktober 1905. — [5]) D. R.-P. 172 118 vom 29. Juli 1905; 175 034 vom 30. Januar 1906; 178 688 vom 26. Mai 1906. — [6]) D. R.-P. 170 048, 170 049 vom 7. Juli 1903. — [7]) D. R.-P. 168 948 vom 12. Januar 1905. — [8]) Dieses Jahrb. XIV, S. 476 (1904).

Chinonimidfarbstoffe.

Eine Anzahl von Indophenolen, deren Darstellung in einigen neueren Patenten beschrieben ist, soll in erster Linie als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen benutzt werden. Hierher gehört ein von der Aktiengellschaft für Anilinfabrikation[1]) ausgearbeitetes Verfahren zur Gewinnung des einfachsten Indophenols $NH_2—C_6H—N═C_6H_4═O$, das man glatt aus p-Phenylendiamin und Phenol erhält, wenn man die Oxydation in neutraler oder ganz schwach alkalischer Lösung ($HNaCO_3$, $HNaPO_4$) mit Blei- oder Mangansuperoxyd durchführt. Die Darstellung beständiger Indophenolsulfosäuren aus p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen in alkalischer Lösung mittels Natriumhypochlorit beschrieb die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron[2]).

Von den Farbstoffen dieser Gruppe ist eine Reihe von Umwandlungsprodukten von Gallocyaninfarbstoffen zu erwähnen, die etwas in Löslichkeitseigenschaften und Nuance von diesen differieren. Die Spezialisten auf diesem Gebiete, die Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin u. Co. erhielten dieselben durch Einwirkung von Formaldehyd[3]) oder durch Kondensation mit den Sulfosäuren oder Carbonsäuren aromatischer Amine[4]). Eine analoge Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit p-Aminobenzoësäure zu blauen beizenziehenden Oxazinen beschrieben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]).

Die einzigen neuen Repräsentanten der Azinfarbstoffe wurden von F. Kehrmann[6]) dargestellt. Sie bilden sich bei der Einwirkung von fetten oder aromatischen Basen auf monoalkylierte oder acylierte Isorosinduline; so entsteht beispielsweise aus Phenylisorosindulinchlorid (I), Natriumacetat und p-Aminoacetanilid ein indigoblauer basischer Farbstoff von der Konstitution II:



dessen entacetylierte Sulfosäure Wolle echt rötlich indigoblau färbt.

[1]) D. R.-P. 179 294 vom 6. Juni 1905; 179 295 vom 5. November 1905. — [2]) D. R.-P. 171 028 vom 1. Dezember 1904. — [3]) D. R.-P. 167 805 vom 25. Januar 1905; 171 459 vom 25. Januar 1905. — [4]) D. R.-P. 175 627 vom 12. Februar 1905; 175 628 vom 1. Dezember 1905; 178 841 vom 12. Februar 1905; 182 783 vom 17. November 1905. — [5]) D. R.-P. 166 679 vom 7. Oktober 1904. — [6]) D. R.-P. 183 117 vom 5. Mai 1905.

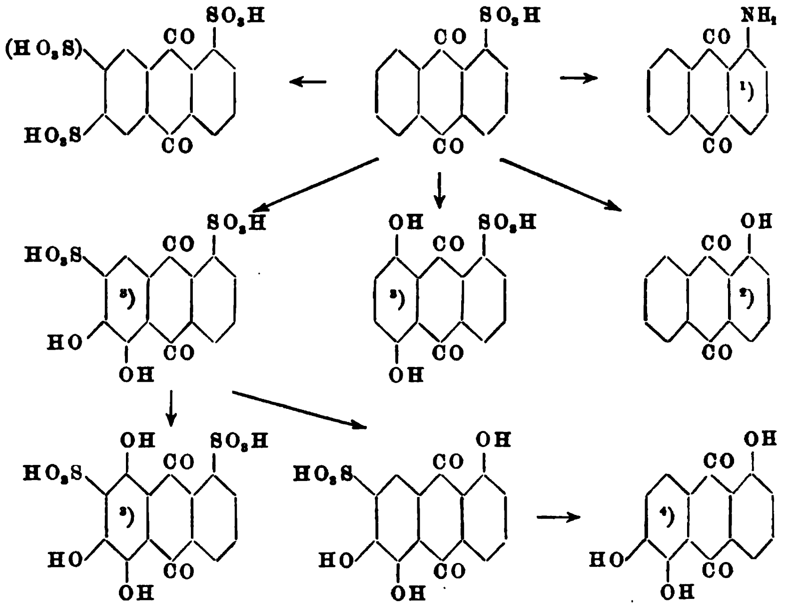
Anthrachinonfarbstoffe.

Für die Reinigung des Steinkohlenteeranthracens, das für die nachstehenden Derivate und Farbstoffe noch immer fast ausschließlich das Ausgangsmaterial bildet, liegen zwei neue Vorschläge vor, die beide den am schwierigsten zu entfernenden Bestandteil, das Carbazol, zu beseitigen bezwecken. V. Vesely und E. Votoček[1]) schütteln eine heiße Lösung von Rohanthracen (in Solventnaphta?) mit konzentrierter Schwefelsäure, während die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) mit einer dem Carbazol entsprechenden Menge Ätzkali schmilzt und das Anthracen im Vakuum zur Vermeidung von Sublimationsverlusten in ein aromatisches Lösungsmittel destilliert.

Für die Darstellung von Anthrachinonderivaten, die als Zwischenprodukte für die Farbstoffgewinnung in Betracht kommen können, hat die wichtige Beobachtung der α-Sulfurierung von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber[3]) noch einige weitere Konsequenzen nach sich gezogen. Wie R. Wedekind u. Co.[4]) fanden, läßt sich Anthrachinon-α-sulfosäure bei weiterem Sulfurieren ohne Quecksilber in α-β-Disulfosäuren überführen, denen die Stellung 1,6 bzw. 1,7 zukommt; durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erhält man nach den Beobachtungen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[5]) in sehr guter Ausbeute α-Amidoanthrachinon, für dessen Gewinnung in reiner Form dieser Weg gegenwärtig wohl der technisch bequemste sein dürfte. (Bei Ersatz des Ammoniaks durch Methylamin, Toluidin usw. entstehen die entsprechenden alkylierten und acylierten Aminoanthrachinone.) Auch in der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure lassen sich so eine und (weniger glatt) zwei Sulfogruppen durch NH_2 usw. ersetzen[6]). Beim Erhitzen der α-Monosulfosäure mit Alkalien unter Druck entsteht Erythrooxyanthrachinon[7]), durch Einwirkung von 45 Proz. rauchender Schwefelsäure läßt sich die α-Sulfosäure zu Alizarin- bzw. Chinizarinsulfo- und Purpurinsäuren oxydieren, denen die nachstehende Konstitution zugeschrieben wird[8]):

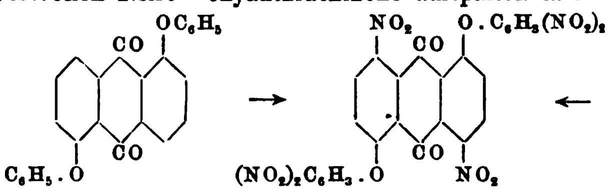
---

[1]) D. R.-P. 164508 vom 8. Dezember 1904. — [2]) D. R.-P. 178764 vom 7. Januar 1906. — [3]) Vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 502 (1903); XIV, S. 512 (1904); XV, S. 494 (1905). — [4]) D. R.-P. 170329 vom 8. November 1903. — [5]) D. R.-P. 175024 vom 28. Dezember 1902 — [6]) D. R.-P. 181722 vom 17. Januar 1903. — [7]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 172642 vom 12. April 1903. — [8]) Dieselben, D. R.-P. 172688 vom 8. November 1904.

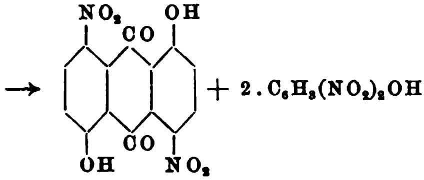


Durch Verschmelzen mit Ätznatron läßt sich dann weiter die Alizarindisulfosäure in 1, 2, 5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure überführen und aus letzterer durch Abspaltung der Sulfogruppe ein neues wertvolles Trioxyanthrachinon[4]) gewinnen.

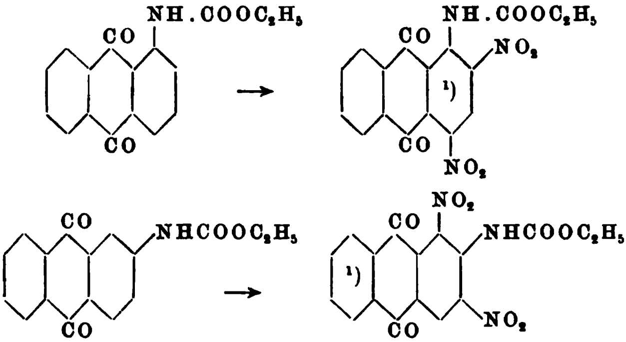
Die Phenylierung einer α-Amidogruppe gelingt nach den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[5]) durch Einwirkung von Chlorbenzol, glatter wohl von Chlornitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer. Beim Nitrieren der Phenyläther von α-Oxyanthrachinonen bilden sich unter Nitrierung der Phenylreste und des Anthrachinonkerns Nitroderivate, die sich durch Alkalien in die wertvollen Nitro-α-oxyanthrachinone aufspalten lassen[6]).



[1]) D. R.-P. 175024 vom 28. Dezember 1902. — [2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 172642 vom 12. April 1903. — [3]) Dieselben, D. R.-P. 172688 vom 8. November 1904. — [4]) D. R.-P. 178631 vom 29. November 1904. — [5]) D. R.-P. 175069 vom 10. Januar 1905. — [6]) D. R.-P. 170728 vom 20. März 1904.



Beim Nitrieren der Urethane der α- und β-Aminoanthrachinone resultieren die 2,4- bzw. 1,3-Dinitroderivate[1]), die sich zu den entsprechenden



Nitroaminoanthrachinonen verseifen lassen.

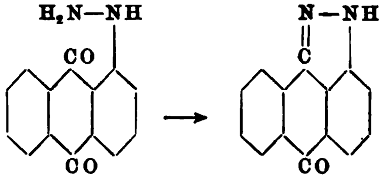
Eine größere Anzahl von Chlorderivaten von α- und β-Oxy- und Dioxyanthrachinon (Anthrarufin, Chrysazin, Anthraflavinsäure usw.) wurde von R. Wedekind u. Co.[2]) beschrieben, ein Dichlorchinizarin erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) synthetisch durch Kondensation von Dichlorphtalsäure mit Hydrochinon.

Aldehyde der Anthrachinonreihe lassen sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf in der Methylgruppe dibromierte β-Methylanthrachinonderivate darstellen[4]).

Liegt in den vorstehenden Verbindungen ein intakter Anthrachinonkomplex vor, so wird zur Darstellung des nachstehenden Pyrazolderivats[5]) aus α-Hydrazinanthrachinon die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppen benutzt, die zur Ringschließung unter Wasserabspaltung führt:

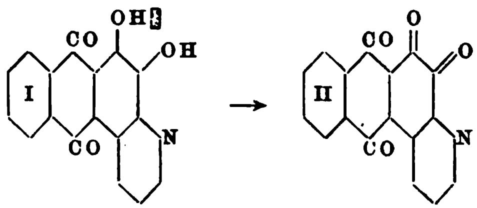
---

[1]) D. R.-P. 171588 vom 16. August 1904. — [2]) D. R.-P. 167743 vom 19. August 1904; 172300, 179916, 181659 vom 19. August 1905; 175663 vom 10. Dezember 1901. — [3]) 172105 vom 5. Juni 1904. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 174984 vom 18. April 1905. — [5]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 171293 vom 31. August 1904.



Die Kondensationsprodukte von Benzaldehyden mit Anthranolen wurden der Badischen Anilin- u. Sodafabrik[1]) patentiert.

Unter den neu beschriebenen Farbstoffen der Anthrachinonreihe sind die typischen Beizenfarbstoffe (Polyoxyanthrachinone) kaum mehr vertreten. Zu erwähnen wäre hier nur eine interessante Beobachtung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]), nach welcher sich Alizarinblau (I) durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Hypochlorit) in der Kälte in das hellgelbe, sehr reaktionsfähige Alizarinblauchinon (II) überführen läßt:

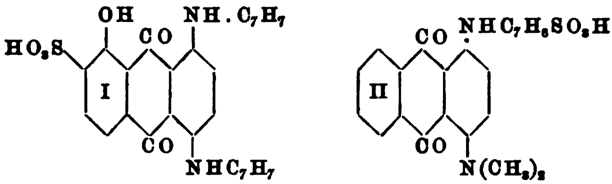


Das Gebiet hat sich von Jahr zu Jahr unergiebiger erwiesen. Aber auch bei den sauer färbenden Anthrachinonfarbstoffen, den Sulfosäuren von Amido-, Alkyl- und Arylamidooxyanthrachinonderivaten vom Typus des Alizarinsaphirols, -cyaningrüns, -astrols, -irisols usw. hat die erfinderische Tätigkeit nach der intensiven Bearbeitung erheblich nachgelassen, und es liegen nur wenige neue Patente vor. Durch Sulfurieren des 5-Oxychinizaringrüns bei Gegenwart von Borsäure erhielten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) eine Monosulfosäure von der Konstitution I. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf p-Tolyl-1,4-diaminoanthrachinon konstatierten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) eine gleichzeitige Methylierung und Sulfurierung zu einem grünblauen Säurefarbstoff, vermutlich von der Formel II. Dieselbe Firma[5]) gewann grüne bis blaue Arylaminoanthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von aromatischen Sulfosäuren (Anilin-,

---

[1]) D. R.-P. 172930 vom 28. August 1904. — [2]) D. R.-P. 171836 vom 31. Januar 1905. — [3]) D. R.-P. 170113 vom 24. September 1904. — [4]) D. R.-P. 174131 vom 21. Mai 1905. — [5]) D. R.-P. 172464 vom 1. März 1903; 181879 vom 21. März 1903.

Toluidinsulfosäuren usw.) auf 1,4-Di- und Tetraminoanthrachinonsulfosäuren bei Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul:



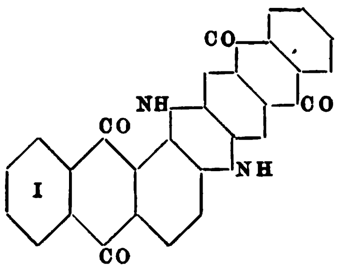
An dieser Stelle sei ferner einer interessanten von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) beobachteten Reaktion gedacht. p-p-Dinitroanthrarufindisulfosäure, die mit den üblichen Reduktionsmitteln normalerweise zu Alizarinsaphirol reduziert wird, geht bei Einwirkung von Schwefelalkalien bzw. Schwefelwasserstoff in einen anscheinend schwefelhaltigen grünblauen Farbstoff von sehr reiner Nuance über (Alizarinemeraldol). Bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet derselbe damit ein violettes Additionsprodukt[2]), aus dem er bequem wieder regeneriert werden kann.

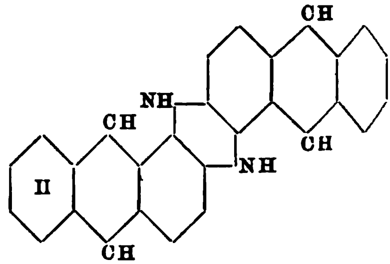
Das Hauptinteresse der Farbenindustrie konzentrierte sich neuerdings mehr auf die Darstellung komplizierter hochmolekularer Anthrachinonderivate, die durch Verkettung mehrerer Moleküle entstehen, in Wasser unlöslich, durch Reduktionsmittel in alkalilösliche Hydroderivate übergeführt werden können und nach dem Vorgang des Indanthrens und Flavanthrens als Küpenfarbstoffe von großer Echtheit verwandt werden sollen.

Zur Gruppe des Indanthrens und Flavanthrens gehören folgende Patente:

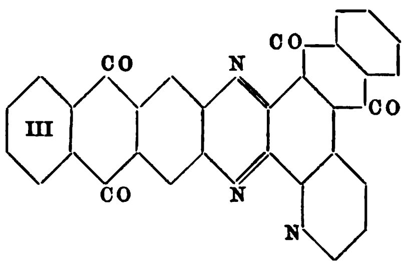
Ein chloriertes chlorechtes Indanthren erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) durch Erhitzen von Indanthren mit Nitrobenzol und Antimonpentachlorid. Einen mit Indanthren vermutlich isomeren blaufärbenden Küpenfarbstoff I gewannen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[4]) aus Alizarin und 2,3-Diaminoanthrachinon, blaue bis blaugrüne durch Erhitzen von α-Aminoanthrachinonen mit Alkaliphenolaten[5]). Die Muttersubstanz des Indanthrens, das 1,2,2′,1′-Anthrazin (II), bildet sich nach den Beobachtungen der gleichen Firma[6]) durch Erhitzen von β-Anthramin mit Ätzalkalien auf 220 bis 230°:

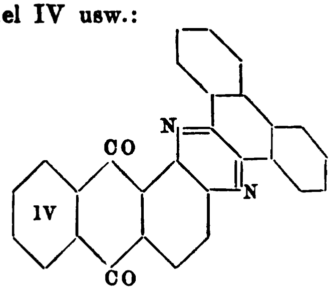
[1]) D. R.-P. 172575 vom 12. Februar 1905; 178840 vom 26. Februar 1903; 179671 vom 16. Februar 1905; 180016 vom 18. Februar 1905. — [2]) D. R.-P. 176955 vom 16. Februar 1905; 176641, 179608 vom 18. Februar 1905. — [3]) D. R.-P. 168042 vom 26. April 1905. — [4]) D. R.-P. 178130 vom 24. Oktober 1905. — [5]) D. R.-P. 175626 vom 14. Juni 1905. — [6]) D. R.-P. 172684 vom 11. August 1905.





Analog dem Indanthren in ihrem Aufbau sind ferner die von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) beschriebenen Kondensationsprodukte aus 1,2- und 2,3-Diaminoanthrachinonen mit o-Diketonen. So entsteht aus 2,3-Diaminoanthrachinon und dem oben erwähnten Alizarinblauchinon beim Erwärmen in Eisessig die Verbindung III, welche Baumwolle in der Küpe schön grün färbt; aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Phenanthrenchinon ein blaufärbendes Azin von der Formel IV usw.:



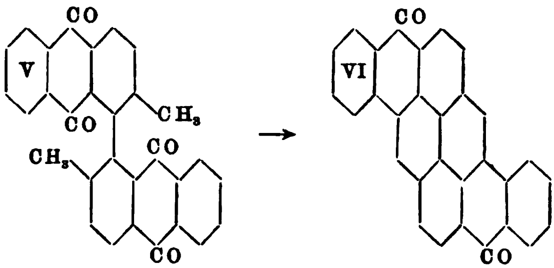


Erhitzt man dagegen 1,3-Dihalogen-2-aminoanthrachinone mit etwas Kupferchlorid und Ätznatron in Nitrobenzol, so resultieren flavanthrenartige Kondensationsprodukte[2]), die aus der Küpe in braungelben Tönen färben und vielleicht noch eine Diphenylbindung zwischen zwei Anthrachinonkomplexen enthalten.

In der Küpe gelb färbende Anthrachinonderivate sind ferner auch durch wesentlich abweichende Kondensationsvorgänge erhalten worden. Behandelt man nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) 1-Halogen(Jod)-2-methylanthrachinon bei höherer Temperatur mit Kupferpulver, so entsteht ein Dimethyldianthrachinonyl (V), das durch Erhitzen mit Ätzalkalien unter Wasserverlust in den Komplex VI übergeht:

---

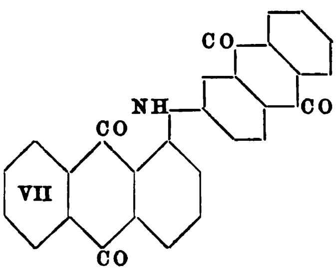
[1]) D. R.-P. 170562 vom 29. Juni 1904. — [2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. 172733 vom 22. November 1904. — [3]) D. R.-P. 174494 vom 8. April 1905; 175067, 180157 vom 6. April 1905.

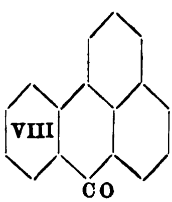


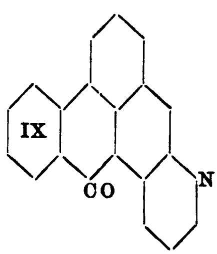
Alkalisches Hydrosulfit löst dieses interessante (aber technisch kaum zugängliche) Diketon $C_{30}H_{14}O_2$ zu einer lebhaft rhodaminartig gefärbten Küpe, aus der sich Baumwolle leuchtend orange bis gelb färben läßt.

Reingelbe Küpenfärbungen erhält man nach derselben Firma[1]) auch mittels der Kondensationsprodukte von in der Methylgruppe halogenisiertem β-Methylanthrachinon, ferner nach den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]) mit dem schwefelhaltigen Produkt, das beim Erhitzen von β-Methylanthrachinon und Schwefel auf 250 bis 300° entsteht.

Zur Darstellung von Küpenfarbstoffen sind ferner die Anthrachinonderivate bestimmt, die man nach den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) durch Erhitzen von $\alpha(\beta)$-Chlor- bzw. Dichloranthrachinon auf α-Amino(diamino)anthrachinon bei Gegenwart von etwas Kupfersalzen erhält. Nitriert man beispielsweise das als α,β-Dianthrachinonimid bezeichnete, aus α-Amino- und β-Chloranthrachinon erhältliche Produkt VII und reduziert mit Natriumsulfhydrat, so erhält man einen Baumwolle blaugrün färbenden Küpenfarbstoff:





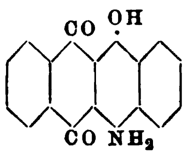


[1]) D. R.-P. 179893 vom 26. März 1905. — [2]) D. R.-P. 175629 vom 21. November 1905. — [3]) D. R.-P. 162824 vom 30. Oktober 1903; 174699 vom 4. Januar 1905; 178129 vom 2. September 1905.

Ähnliche Verbindungen, die aber als Ausgangsmaterial für blaue Wollfarbstoffe benutzt werden sollen, erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) aus 4-Halogen-1-amino-2-methylanthrachinonen. Endlich beobachteten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]) die Bildung einer (dimolekularen) Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ (neben Alizarin) beim Verschmelzen von α-Oxyanthrachinon mit Ätzalkalien.

Von größerem praktischen Interesse ist eine Reaktion, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) bei der Einwirkung von Glycerin auf Oxanthranol und β-Aminoanthrachinone beobachten und aufklären konnte. Wie bereits früher[4]) referiert, bilden sich hierbei Kondensationsprodukte vom Typus VIII und IX, die als Benzanthrone bzw. Benzanthronchinoline bezeichnet werden und als Ausgangsprodukte für wertvolle Küpenfarbstoffe verwendet werden können, die sich aus ihnen durch Erhitzen mit Ätzalkalien bilden. Zu Farbstoffen dieser Provenienz gehören das Cyananthren und Violanthren.

Im Anschluß an die Anthrachinonfarbstoffe sei hier des Aminooxynaphtacenchinons gedacht, das von der Clayton



Aniline Co.[5]) durch Reduktion der vom Oxynaphtacenchinon ableitbaren Azofarbstoffe erhalten wurde.

Indigo.

Die Situation auf diesem Gebiet hat sich im Berichtsjahre kaum gegen das letzte geändert. Die synthetischen Darstellungsmethoden des Indigblaues aus Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure sind beibehalten worden, und die neuen Vorschläge bezwecken nur Verbesserungen in der Gewinnung der Ausgangsmaterialien, Erhöhung der Ausbeute bei den einzelnen Reaktionen, Vereinfachung der Fabrikation, ohne an dem Chemismus der Synthese etwas prinzipiell ändern zu wollen.

---

[1]) D. R.-P. 176956 vom 4. April 1905. — [2]) D. R.-P. 167461 vom 10. Dezember 1904. — [3]) D. R.-P. 171939, 172609 vom 26. März 1904; 716018 vom 29. Juni 1904; 176019 vom 21. August 1904; 177574 vom 10. Oktober 1905; 181176 vom 18. Dezember 1904. — [4]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 470 (1905). — [5]) D. R.-P. 183629 vom 22. September 1905.

So beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) eine Modifikation für die Gewinnung von Phenylglycin, die darin besteht, daß man durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Anilin direkt das leichter als Phenylglycin abscheidbare Phenylglycinanilid darstellt und letzteres durch Eindampfen mit 1 Mol. Ätzalkali in Phenylglycinsalz überführt. Dieselbe Verbindung wollen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[2]) durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen bei Gegenwart von Chloressigsäure gewinnen; oder auch durch Umsetzung von Anilin mit Chloressigsäure bei Gegenwart von Eisenoxydul[3]), mit welchem es ein unlösliches Salz bildet.

Modifikationen bei der bekannten Synthese von Phenylglycinen mittels Formaldehyd und Cyankalium beschreiben die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) und die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt[5]). Das Verfahren scheint vor der Chloressigsäuremethode vorläufig noch keine pekuniären Vorzüge zu bieten.

Eine andere Konkurrenz erwächst der Chloressigsäure auf diesem Gebiet vielleicht in den von dem Konsortium für chemische Industrie fabrizierten gechlorten Acetylen (vgl. S. 477).

Die Darstellung von ω-Chloracetanilid, $C_6H_5—NH.COCH_2Cl$, aus salzsaurem Anilin, Chloressigsäure und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid beschrieb A. v. Janson[6]).

Für die Überführung des Phenylglycins in Indoxyl sind als Kondensationsmittel (wasserstoffentwickelnde) Natriumverbindungen, und in erster Linie Natriumamid (das nach der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt[7]) auch in der Reaktionsmasse erzeugt werden kann), nach wie vor am wirksamsten, wenn es auch gelingt, durch möglichst wasserfreie Ätzalkalien und Calcium- oder Baryumoxyd gute Ausbeuten zu erhalten[8]). Über die Wirkung von Ätzalkali und Natrium vgl. L. Lilienfeld[9]); mittels derselben läßt sich auch Indigosulfosäure nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik[10]) zu Indoxyl reduzieren und so zu Indigblau regenerieren.

Gegenüber diesen Synthesen haben alle übrigen (mit Ausnahme der Baeyer-Drewsenschen für die Herstellung von Indigosalz Kalle aus o-Nitrobenzaldehyd) das technische Interesse verloren. Die Geigyschen Patente für das schöne Verfahren von

---

[1]) D. R.-P. 169358 vom 16. Februar 1905. — [2]) D. R.-P. 175797 vom 23. August 1905. — [3]) D. R.-P. 177491 vom 29. Dezember 1905. — [4]) D. R.-P. 181723 vom 9. August 1903. — [5]) D. R.-P. 169186 vom 9. Juli 1903. — [6]) D. R.-P. 175586 vom 5. April 1905. — [7]) D. R.-P. 180394 vom 14. August 1904. — [8]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 179933 vom 30. September 1902. — [9]) D. R.-P. 179759 vom 14. Juni 1903. — [10]) D. R.-P. 168302 vom 19. Mai 1905.

Sandmeyer wurden fallen gelassen und eine Modifikation desselben, die Darstellung von Indigo aus α-Isatinanilid mittels Schwefelwasserstoff von A. Rathjen[1]), kommt etwas post festum.

Auch die schon oft angestellten Versuche, das Gebiet der Indigochemie technisch durch Darstellung von Substitutionsprodukten zu erweitern, haben den anfänglich gehegten Erwartungen nicht entsprochen. Es gilt dies nicht nur von den Homologen des Indigblaues (aus homologen o-Nitrobenzaldehyden), sondern auch für die eine Zeitlang außerordentlich stark bearbeiteten Halogenderivate[2]), für deren Gewinnung auch diesmal noch einige Modifikationen der bekannten Verfahren vorliegen. So gewinnen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[3]) chlorierte Indigofarbstoffe durch Behandeln von Indigweiß mit Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reduktion von Bromindigo schlägt die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) Indigweiß vor.

Ohne technischen Wert sind ein grüner Küpenfarbstoff der Indigoreihe, der sich (in sehr schlechter Ausbeute) durch Erhitzen des Glycins der Dianthranilsäure (Benzidin-o-o-dicarbonsäure) mit Ätzalkalien gewinnen läßt[5]), ferner beizenfärbende Produkte, die durch Kondensation von Indoxyl mit Oxyhydrochinon und nachfolgender Oxydation erhalten wurden[6]).

Für die Darstellung von Indigkarmin (Indigodisulfosäure) empfiehlt B. W. Gerland[7]) Erhitzen von Indigo mit der ein- bis zweifachen Menge 66° B Schwefelsäure.

Eine Anzahl von neueren Patenten behandelt die Umwandlung von synthetischem Indigo in färberisch bequemer verwendbare Formen. Für die Entfernung kleiner Mengen roter Nebenprodukte genügt nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik das Erhitzen von Indigo in Teigform auf 150 bis 200° im Autoklaven.

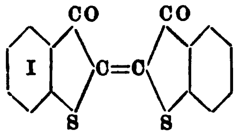
In sehr fein verteilter, für Küpenansätze sehr geeigneter Form erhält man ihn nach derselben Firma durch Ausblasen der Indoxylschmelze nach Zusatz von fett- oder harzsauren oder auch größeren Mengen anorganischer Salze[8]).

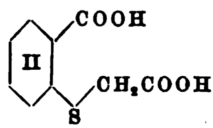
An Stelle von Indigweiß en pâte mit 20proz. Gehalt, das von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in den Handel gebracht wird, schlägt dieselbe Firma[9]) flüssige konzen-

[1]) D. R.-P. 175423 vom 7. März 1905. — [2]) Dieses Jahrb. XIII, S. 506 (1903); XIV, S. 507 (1904); XV, S. 503 (1905). — [3]) D. R.-P. 168683 vom 7. Oktober 1904. — [4]) D. R.-P. 176617 vom 21. September 1905. — [5]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. 168301 vom 31. Januar 1905. — [6]) Dieselben, D. R.-P. 177295 vom 19. November 1905; 177296 vom 8. Dezember 1905. — [7]) D. R.-P. 179351 vom 24. Dezember 1905. — [8]) D. R.-P. 170978 vom 25. Mai 1905; 178842 vom 30. November 1905. — [9]) D. R.-P. 174127 vom 22. Juni 1905.

trierte Massen vor, die man durch Versetzen von 1 Mol. Ätznatron zu 1 Mol. Indigweiß erhält. Ein größerer Alkalizusatz bedingt die Bildung des sehr viel schwerer löslichen Dinatriumsalzes.

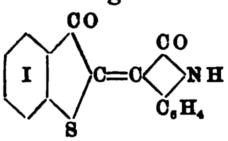
Den Übergang vom Indigblau zu den Schwefelfarbstoffen bilden einige von der Firma Kalle u. Co. in den Handel gebrachte schwefelhaltige Farbstoffe, die sich in ihrer Konstitution dem Indigo, in der Art ihrer färberischen Verwendung aber auch den Schwefelfarbstoffen anschließen. Sie gehören zu den schon S. 473 referierten Thionaphtenderivaten, von denen die Verbindung (I) als Thioindigorot B auf den Markt kommt. Die sehr

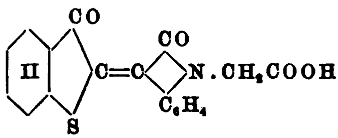




umfangreiche Patentliteratur über dies Gebiet liegt vorläufig nur sehr unvollständig vor. Das Ausgangsmaterial bilden Phenylthioglykolsäuren und namentlich Phenylthioglykol-o-carbonsäure (II), die sich nach Kalle u. Co.[1]) auch so darstellen läßt, daß man diazotierte Anthranilsäure in eine kalte Lösung von Natriumdisulfid einträgt und die entstehende geschwefelte Benzoësäure mit Chloressigsäure behandelt. Die Ringschließung der Phenylthioglykolcarbonsäure zur Oxythionaphtencarbonsäure bzw. zum Oxythionaphten (Thioindoxyl) kann schon durch bloßes Erhitzen oder durch verschiedene wasserentziehende Mittel herbeigeführt werden, die Überführung desselben in Thioindigo durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel. Auch bei Phenylthioglykolsäure, C_6H_5—S $.CH_2COOH$, erfolgt eine Ringschließung und Farbstoffbildung leicht schon beim Stehen mit 10proz. rauchender Schwefelsäure[2]); gleichzeitig tritt hierbei Sulfurierung ein unter Bildung wasserlöslicher roter Säurefarbstoffe.

Beschrieben wurden ferner rote Kondensationsprodukte von Oxythionaphten mit Isatin (I) und Isatinessigsäure (II)[3]), die dem Indirubin analog konstituiert sind:





Wie schon aus der großen Zahl noch nicht erledigter Patentanmeldungen fast sämtlicher Farbenfabriken hervorgeht, haben die

---

[1]) D. R.-P. 181658 vom 1. November 1905. — [2]) Kalle u. Co., D. R.-P. 177345 vom 1. Juli 1905; 177346, 177347 vom 16. Juli 1905. — [3]) D. R.-P. 182260 vom 14. November 1905; 182261 vom 22. März 1906.

Farbstoffe dieser Gruppe lebhaftes Interesse in den beteiligten industriellen Kreisen hervorgerufen.

Schwefelfarbstoffe.

Die Hochflut der Patente ist auf diesem Gebiet merklich im Abnehmen, nachdem namentlich für blaue und schwarze Nuancen Schwefelfarbstoffe hergestellt werden konnten, die hinsichtlich Preis und Echtheitseigenschaften schwer übertroffen werden dürften. Weniger gilt dies von anderen Nuancen. Für einen Überblick über die neu dargestellten Farbstoffe genügt bei im wesentlichen gleichbleibender Darstellungsmethode eine Zusammenstellung der Ausgangsmaterialien.

Gelbe bis orangegelbe Schwefelfarbstoffe wurden erhalten aus:

- Acet-m-toluidin[1]) + Benzidin und Schwefel;
- Diformyl-m-toluylendiamin[2]) + p-Phenylendiamin und Schwefel;
- m-Toluylendiamin + Diformylbenzidin[3]) und Schwefel;
- Einwirkungsprodukt von 2 Mol. CS_2 auf 1 Mol. m-Toluylendiamin[4]), Dehydrothiotoluidin + Benzidin[5]);
- Anhydroverbindungen des o'-p'-Aminonitro-p-oxydiphenylamins mit organischen Säuren (Ameisensäure, Benzoësäure) + Benzidin[6]).

Braune Schwefelfarbstoffe aus:

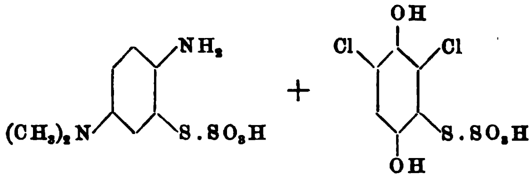
- m-Phenylendiamin + p-Phenylendiamin[7]);
- m-Aminophenolderivate + aromatische Amine und Phenole[8]).

Hinsichtlich der Konstitution dieser gelben Farbstoffe dürfte die vom Referenten schon vor längerer Zeit geäußerte Vermutung, daß hier Merkaptane komplizierter Thiazolderivate vorliegen, noch immer die wahrscheinlichste sein, wenn sie bisher auch noch einer experimentellen Basis auf Grund durchsichtiger Synthesen entbehrt. Wesentlich klarer liegen die Verhältnisse für die Beurteilung der blauen Schwefelfarbstoffe, die mit dem Referenten jetzt wohl allgemein als Merkaptane von Thiazinfarbstoffen aufgefaßt werden.

---

[1]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 171118 vom 12. Mai 1905. — [2]) D. R.-P. 167820 vom 19. Juli 1904. — [3]) D. R.-P. 170476 vom 15. März 1905. — [4]) D. R.-P. 171871 vom 25. Mai 1904. — [5]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 180162 vom 6. Februar 1906. — [6]) D. Maron, D. R.-P. 175829 vom 22. Februar 1905. — [7]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. 170475 vom 7. März 1905. — [8]) Gesellschaft für chemische Industrie, D. R.-P. 172016 vom 27. Oktober 1903.

Eine weitere Stütze fand diese Auffassung in der schon referierten[1]) Beobachtung der Badischen Anilin- u. Sodafabrik[2]), die auch neuerdings die Thioderivate des Hydrochinons (vgl. S. 480) zur Synthese von praktisch brauchbaren blauen Schwefelfarbstoffen herangezogen hat. So bildet sich bei Einwirkung von verdünnter Natronlauge in der Kälte auf die beiden Komponenten:



zunächst das Leukoderivat eines blauen Säurefarbstoffs, der offenbar noch eine Thiosulfongruppe enthält, bei Einwirkung von Schwefelnatrium oder Mineralsäuren aber in einen typischen (SH-haltigen) blauen Schwefelfarbstoff übergeht. Analytische Daten über diese zum Teil auch in den Handel kommenden Produkte wären sehr erwünscht.

Dieselbe Firma stellte fest, daß man die gebräuchlichen Ausgangsprodukte, Aminooxydiphenylamin, Aminooxyphenyltolylamin, Phenylaminooxydiphenylamin usw., statt mit Schwefelnatrium auch durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Schwefel in blaue Schwefelfarbstoffe überführen kann, die sich aber in ihrem färberischen Verhalten, ihrer Lösungsfarbe in Schwefelnatrium und anderen Punkten von den bekannten Immedialindonen, Pyrogenindigo usw. unterscheiden[3]).

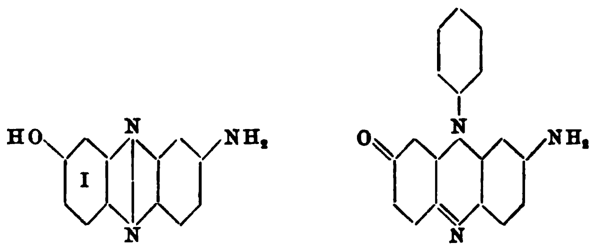
Eine Schweflung verschiedener Indophenole zu blauen Schwefelfarbstoffen mit Natriumpolysulfiden in alkoholischer Lösung beschrieb die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[4]), während die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]) die Bildung eines indigblauen Schwefelfarbstoffs bei der Einwirkung von Schwefelnatrium und viel Schwefel auf p-Aminooxydiphenylamin unter 130° beobachteten. Grüne bis graublaue Schwefelfarbstoffe stellte K. v. Fischer[6]) durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und Schwefel auf 170 bis 230° her, blaue die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron[7]) aus dem Indophenol, aus p-Aminophenol und o-Chlormonomethyl(äthyl)anilin. Die Indophenole des α-Naphtols mit p-Diaminen geben nach Chr. Ris[8])

[1]) Dieses Jahrb. XV, S. 505 (1905). — [2]) D. R.-P. 179225 vom 30. Mai 1905; 178940 vom 28. Mai 1905. — [3]) D. R.-P. 178088, 178089 vom 20. Februar 1904. — [4]) D. R.-P. 181987 vom 9. November 1901. — [5]) D. R.-P. 179884 vom 9. Juli 1901. — [6]) D. R.-P. 170132 vom 4. August 1904. — [7]) D. R.-P. 172079 vom 24. August 1905. — [8]) D. R.-P. 179839 vom 18. Juli 1905.

beim Behandeln mit Alkalipolysulfiden violette bis blaue Schwefelfarbstoffe.

Das so intensiv bearbeitete Problem der Herstellung roter Schwefelfarbstoffe konnte noch immer nicht befriedigend gelöst werden (falls man nicht etwa Thioindigorot B zu den Schwefelfarbstoffen zählen will).

In einer größeren Zahl von Patenten beschrieben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) violettrote bis rote Schwefelfarbstoffe aus Oxyaminoazinen (I) und Safraninonen (II) durch Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur, wobei kon-



statiert werden konnte, daß bei der Schwefelung der Azine die Nuance durch Zusatz von Kupfersalzen zur Schmelze nach Rot verschoben wird und daß sich von Safraninonen nur die im Azinkern nicht substituierten direkt schwefeln lassen. Mit den so erhältlichen roten bis violetten Schwefelfarbstoffen ist allerdings schon ein Schritt vorwärts gemacht, aber die bisher auf den Markt kommenden Farbstoffe (Thiogenpurpur, Thiogenviolett) lassen noch an Reinheit des Tones und Echtheit der Färbung sehr viel zu wünschen übrig.

---

[1]) D. R.-P. 168516 vom 9. Juni 1904; 177493 vom 17. März 1905; 179960 vom 8. April 1905; 179961 vom 21. Mai 1905; 178982 vom 29. Juni 1904; 171177 vom 15. März 1905; 177709 vom 24. Mai 1905; 179021 vom 16. Januar 1906; 181125 vom 7. Juni 1905; 181327 vom 20. Januar 1904; 174331 vom 15. März 1905.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Das abgelaufene Jahr brachte den Textilwissenschaften zwei Verluste: Am 29. Juli verschied Dr. Ed. Lauber, der Verfasser des bekannten Handbuches des Zeugdruckes, am 7. August W. H. Profeld, der verdienstvolle Begründer und Redakteur der Zeitschrift „Österreichs Wollen- und Leinenindustrie“. Von literarischen Neuheiten sei hier zunächst auf ein ausführliches Werk (1050 S.) von F. J. B. Beltzer[1]) „La grande industrie tinctoriale“ hingewiesen, in dem in vier Abschnitten die Färberei und Bleicherei usw. der mineralischen, pflanzlichen, tierischen und künstlichen Faserstoffe eingehend behandelt wird. Von weiteren ausländischen zusammenfassenden Bearbeitungen der gleichen Themata sind zu nennen:

A. Pelizza[2]), Chimica delle sostanze coloranti, Teoria ed applicazione alla tintura delle fibre tessili (840 S.).

W. P. Dreaper[3]), Chemistry and Physics of Dyeing.

Max Dumont[4]) behandelt in übersichtlicher gedrängter Form die Seide und ihre Veredelung.

Das bekannte Werk von A. Lehne[5]), „Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck“, hat nach Fertigstellung der Ergänzungshefte seinen Abschluß gefunden, und die in drei Bänden vorliegenden Ausfärbungen und Druckmuster illustrieren nicht weniger als 712 verschiedene Farbstoffe.

F. Erban[6]) behandelt in seiner Theorie und Praxis der Garnfärberei mit Azoentwicklern vor allem die Herstellung von p-Nitr-

---

[1]) Paris 1906. — [2]) Mailand 1905. — [3]) London 1906. — [4]) Verlag von A. Ziemsen, Wittenberg 1905. — [5]) Verlag von J. Springer, Berlin 1906. — [6]) Ibid.

anilinrot auf Baumwolle, dessen Wichtigkeit eine so ausführliche, großenteils aus eigener praktischer Erfahrung geschöpfte Schilderung durchaus rechtfertigt.

Spinnfasern.

Wolle. Die eigentümlichen Veränderungen, welche die Schafwolle bei der Einwirkung angesäuerter Chlorkalklösungen erleidet und die namentlich in dem Auftreten eines stärkeren Glanzes, einer erhöhten Affinität zu Farbstoffen und mangelnder Filzfähigkeit bestehen, werden schon seit längerer Zeit vornehmlich im Wolldruck praktisch verwertet. Die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge sind noch nicht aufgeklärt. L. Vignon und J. Mollard[1]) untersuchten die Einwirkung von trockenem und feuchtem Chlor bei verschiedenen Temperaturen, sowie von Chlorkalklösungen und Säure und kamen zu der Ansicht, daß es sich hierbei wohl kaum um eine Chlorierung der Faser handelt, vielmehr um Oxydationsvorgänge, um partielle Hydrolyse von komplizierteren Aminosäurekomplexen durch gebildete Salzsäure und ähnliches. Mit den oben genannten Veränderungen ist gleichzeitig eine Verminderung der Elastizität, der Haltbarkeit und des Gewichtes zu konstatieren. Das gleiche Thema, aber mit zum Teil abweichenden Ergebnissen, behandelte J. H. Fiebiger[2]).

Aus dem Verhalten von mit verschiedenen starken Chlorkalklösungen behandelter Baumwolle schließen C. F. Cross und E. J. Bevan[3]) auf die Existenz eines relativ haltbaren Celluloseperoxyds, dessen Bildung auch bei technischen Prozessen nicht ausgeschlossen scheint und bei höherer Temperatur und beim Trocknen zur Schwächung bzw. Zerstörung der Faser Veranlassung geben kann.

Seide. Die kommerzielle Wichtigkeit der Rohseide hat mit Rücksicht auf ihren hohen Preis und die großen Summen, die hier jährlich umgesetzt werden (500 bis 600 Millionen Mark) schon seit längerer Zeit das Institut der sogenannten Konditionieranstalten ins Leben gerufen, welche durch amtliche Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes einen Schutz gegen etwaige betrügerische Gewichtsvergrößerungen gewähren sollen. Wiederholt ist jedoch schon konstatiert worden, daß hierdurch allein betrügerische Manipulationen nicht nachgewiesen bzw. paralysiert werden können. In erster Linie hängt der Wert der Rohseide von dem Prozentgehalt an reiner Seidenfaser (Fibroin) ab, und es ist deshalb von großem Interesse, die Quantitäten derjenigen Substanzen festzustellen, die

[1]) Rev. gen. mat. col. 1906, p. 226. — [2]) Journ. soc. dyers and color. 1905, p. 336. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 570.

neben dieser in unverfälschter Rohseide bestimmter Provenienz normalerweise vorhanden sein können und durchschnittlich nicht überschritten werden. Es handelt sich außer um den erheblichen Prozentgehalt an Seidenleim (etwa 21 bis 26 Proz.) um ätherlösliche Fettsubstanzen (0,1 bis 0,5 Proz.), wasserlösliche Verbindungen (etwa 0,5 bis 1 Proz.) und anorganische Asche (0,7 bis 1,9 Proz.). G. Gianoli hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, in dieser Richtung zahlreiche analytische Bestimmungen vorzunehmen und berichtete darüber auf dem VI. Kongreß für angewandte Chemie in Rom[1]).

Über die unangenehme Eigenschaft der Seidenfaser, sich bisweilen in eine Unzahl feiner Fibrillen aufzuspalten (perlage), machten A. und R. Sansone[2]) eingehende Mitteilungen unter Wiedergabe mikroskopischer Photographien und auf Grund von Versuchen des Mailänder Seidenlaboratoriums.

Von Interesse für die chemische Zusammensetzung der Seidenfaser sind die Beobachtungen von T. J. Farrak[3]), der bei der Behandlung mit salpetriger Säure ($^1/_2$ Proz. während etwa sechs Stunden) eine ähnliche, anscheinend noch ausgeprägtere „Diazotierung“ konstatierte, wie sie die Wollfaser zeigt. Die so behandelte Faser besitzt nicht nur ein ausgesprochenes Kuppelungsvermögen gegenüber verschiedenen Phenolen und Aminen, mit denen sehr verschiedene Nuancen erzielt werden, sondern auch die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen, so daß es gelingt, auf glatten Stoffen sehr haltbare Photographien herzustellen.

Die Frage der Zinnphosphat-Seidebeschwerung, welche durch keine bessere Methode ersetzt ist, wurde auch im abgelaufenen Jahre lebhaft diskutiert[4]). Es besteht keine Aussicht, daß das Verfahren, das ja in der Seidenindustrie eine völlige Umwälzung hervorgerufen hat, sobald wieder verlassen oder auch nur erheblich eingeschränkt werden wird. Der vorjährige Turiner Kongreß hat keine praktische Folge in dieser Hinsicht gehabt, und für das Publikum bleibt deshalb der Einkauf von Seidenwaren auch weiterhin Vertrauenssache. Allerdings scheint sich das im letzten Bericht[5]) bereits besprochene Verfahren der Nachbehandlung chargierter Seide mit Rhodansalzen zu bewähren und die Haltbarkeit der Seidenfaser im Licht ganz auffallend (aus vorläufig ganz rätselhaften Ursachen) zu erhöhen.

Eine ausgezeichnete Orientierung über alle einschlägigen Fragen dieses Themas gewährt eine ausführliche Arbeit von R. Gnehm

[1]) Rev. gén. mat. col. 1906, p. 199. — [2]) Ibid., p. 354. — [3]) Journ. soc. dyers and color. 1906, p. 24. — [4]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 509 (1905); ferner P. Heermann, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 189, 205; K. Schwarz, Färberztg. 1906, S. 1. — [5]) Dieses Jahrb. XV, S. 509 (1905); O. Meister, Bull. soc. ind. Mulhouse 1906, p. 131; E. Grandmougin, ibid., p. 128.

und W. Dürsteler[1]), in der die geschichtliche Entwickelung der verschiedenen Seidebeschwerungen historisch beleuchtet und die Methoden wiedergegeben werden, die Höhe der verschiedenen Chargen quantitativ zu bestimmen. Zusammenfassende Angaben hierüber liegen auch von J. Persoz[2]) vor.

P. Heermann[3]) hat das Studium der Vorgänge beim Beizen von Seide mit Metallsalzen fortgesetzt und konnte feststellen, daß im Einklang mit seinen Anschauungen außer den Momenten der Konzentration, Temperatur und Basizität für die Beizfähigkeit einer Lösung auch das Lösungsmedium in Betracht kommt, insofern es auf die elektrolytische Dissoziation von Einfluß ist. So wirken Alkohol und Glycerin als antiionisierend stark beizenhindernd. Umgekehrt findet K. E. Carstanjen[4]), daß ein Zusatz von Natriumsulfat zur konzentrierten Zinnchloridlösung die Fixierung von Zinn durch die Faser befördert. Eine Erhöhung der Festigkeit der beschwerten Seide glaubt die Jochen Silk Weighing Co.[5]) dadurch zu erzielen, daß sie den Phosphatbädern Caseïn zusetzt.

Die Verwendung von künstlicher Seide ist immer noch im Zunehmen begriffen. Der Quantität nach überwiegt mehr und mehr das mittels Kupferoxydammoniak hergestellte Produkt, während für feine hohe Titres vorläufig noch die Chardonnetseide Vorzüge in der Fabrikation bietet. Die neueren Patente bieten in chemischer Hinsicht nichts Bemerkenswertes und beschrieben nur maschinelle Verbesserungen. Die vielversprechende Kunstseide aus Acetylcellulose ist leider immer noch nicht in nennenswerten Quantitäten auf dem Markte. A. G. Green und A. G. Garkin[6]) betrachten das Ausgangsmaterial für dieselbe, die höchst acetylierte Cellulose, ein Gegensatz zu früheren Angaben, als ein Triacetylderivat und halten an ihrer früher referierten[7]) Formel für Cellulose

$$\begin{array}{l} CH.OH-CH-CH.OH \\ | \qquad\qquad >O \;\; | \\ CH.OH-CH-CH_2 \end{array}$$

(oder ein Polymeres derselben) fest.

Die Schwierigkeiten des Färbens von Acetylcelluloseseide will die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[8]) durch einen Zusatz von Alkohol zum Färbebade vermeiden.

Über das optische Verhalten der Millarschen Gelatineseide im polarisierten Licht berichtete A. Herzog[9]). Die schwach doppelbrechende Faser zeigt im gefärbten Zustande keinen Dichroismus.

---

[1]) Färberztg. 1906, S. 217, 233, 269, 286, 299. — [2]) Rev. gén. mat. color. 1906, p. 322. — [3]) Färberztg. 1906, S. 343. — [4]) Ibid., S. 94; D. R.-P. 163322. — [5]) D. R.-P. 175347. — [6]) Journ. Chem. Soc. 1906, p. 811. — [7]) Dieses Jahrb. XIV, S. 521 (1904). — [8]) Patentanm. A. 12164 vom 5. Juli 1905. — [9]) Österr. Chem.-Ztg. 9, 166.

Färberei und Zeugdruck.

Theorie und Allgemeines. P. Gelmo und W. Suida[1]) haben ihre interessanten Untersuchungen über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern fortgesetzt und namentlich die Veränderungen hinsichtlich Acidität und Basizität studiert, welche die Schafwollfaser beim Kochen mit Sodalösung oder Wasser, verdünnter Salzsäure oder Ammoniak erfährt. Die letzteren drei Reagenzien vergrößern sehr schnell die sauren Eigenschaften, was vielleicht weniger auf eine Hydratisierung lactim(lactam)artiger Gruppen, als auf eine Auflösung lactonartiger Bindungen zurückzuführen ist. Bei der Einwirkung von Soda, die das Verhältnis von basischen und sauren Eigenschaften kaum verändert, könnten vielleicht die bei der Hydrolyse entstehenden Spaltungsstücke gelöst werden. Das Verhalten der so vorbehandelten Wolle gegen saure und basische Farbstoffe wurde eingehend beschrieben und die Festigkeit konstatiert, mit welcher Schwefelsäure von der Faser zurückgehalten wird, so daß sie durch Waschen mit kaltem Wasser nicht entfernt werden kann.

Von Interesse für die Kenntnis der Färbevorgänge bei der Schafwolle sind ferner die Untersuchungen von D. Vorländer und A. J. Perold[2]) über die Bindungsfähigkeit der Faser für farblose organische Basen und Säuren, bei welcher keine prinzipielle Differenz basischen und sauren Farbstoffen gegenüber zu erkennen ist.

Bei der Behandlung der Faser mit starker Schwefelsäure, 60 bis 66° B, erfährt die Schafwolle, wie schon früher beobachtet wurde, eine Verringerung ihrer Verwandtschaft zu sauren Farbstoffen. Apparative Vorrichtungen zum Nutzbarmachen dieses Verhaltens für Färberei- und Druckereizwecke beschrieben M. Becke und A. Beil[3]). Die Herstellung zweifarbiger Effekte läßt sich allerdings auch durch Aufdruck verschiedener anderer bequemer als Schwefelsäure zu behandelnder Verbindungen erzielen[4]). So verliert die Schafwolle ihre Affinität zu sauren Farbstoffen bekanntlich auch durch eine Behandlung (eventuell Aufdruck) mit Tannin und Antimon- und Chromsalzen (Becke und Beil) und färbt sich dann nur mit basischen Farbstoffen, was sich für Druckeffekte, Herstellung von Melangen usw. in mannigfacher Weise verwerten läßt[5]).

Bei der Prüfung von Färbungen auf Lichtechtheit wurden schon wiederholt Versuche angestellt, um das unter Umständen monatelange Exponieren an der Sonne durch ein kürzeres Ver-

---

[1]) Monatsh. 27, 225. — [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 245, 288; vgl. dieses Jahrb. XV, S. 513 (1905). — [3]) D. R.-P. 168026 vom 28. Oktober 1902; 168113 vom 28. Februar 1903. — [4]) Vgl. E. Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 223. — [5]) W. Bonn, ibid., S. 62.

fahren zu ersetzen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Auch die Hoffnungen, die man auf die Quecksilberbogenlampe setzte, die mit ihren stark ultravioletten Strahlen eventuell einen bequemen Ersatz für Sonnenlicht hätte abgeben können, haben sich nicht erfüllt. Nach Versuchen von H. Walter[1]) sind die Ergebnisse häufig ganz andere als bei Sonnenbelichtung, und zwar gilt dies sowohl für die Quarz- wie für die vergleichsweise weniger wirksame Uviollampe von Schott. Das Verschießen von Färbungen beginnt an der Oberfläche der gefärbten Faser, und die chemische Wirkung der Lichtstrahlen geht erst allmählich in die Tiefe. Bei Textilstoffen liegen Untersuchungen über die Tiefenausdehnung der bleichenden Lichtwirkung nicht vor, dagegen bei gefärbtem Holz; und W. H. Schramm und A. Junge[2]) stellten fest, daß die verblaßte (und dann schützende) Schicht hier meist nur 0,02 bis 0,03 mm dick ist.

Auf die großen Fortschritte, die durch die Einführung der Hydrosulfitformaldehyd- und Sulfoxylatformaldehydpräparate in der Färberei und namentlich im Kattundruck erzielt werden konnten, wurde schon wiederholt hingewiesen[3]). Die Verbindungen werden als Reduktionsmittel nicht nur zum Ätzen von Baumwollfärbungen benutzt, sondern führen sich auch allmählich als Ätzmittel in Halbseide-[4]) und Wolldruck[5]) ein, wo es, offenbar wegen der Schwierigkeit des Entfernens der Reduktionsprodukte aus der animalischen Faser, sehr viel schwerer ist ein reines Weiß usw. zu erhalten. Aber auch im Baumwolldruck zeigen sich gewisse Fonds, namentlich α-Naphtylaminbordeaux, so widerstandsfähig, daß für die Erzielung reiner Ätzmuster mittels Hydrosulfitverbindungen noch einige Modifikationen in den sonst üblichen Verfahren vorgenommen werden müssen. Eine solche besteht darin, daß man, um energischere Ätzwirkungen zu erzielen, in luftfreiem Dampf von höherer Temperatur (110 bis 135°) dämpft. Einen hierfür geeigneten Apparat zum kontinuierlichen Dämpfen, der an Volum den üblichen Mather-Plattapparaten wesentlich nachsteht, beschrieben E. Simon und J. B. Weckerlin[6]), wobei allerdings zu befürchten ist, daß sich manche Farbstoffe bei höherer Temperatur unvorteilhaft verändern werden[7]).

Eine Erhöhung der Ätzwirkung konnten ferner L. Baumann und G. Thesmar[8]) erzielen durch Zusatz von Nitrit, Glycerin

---

[1]) Färberztg. 1906, S. 65. — [2]) Ibid., S. 333. — [3]) Dieses Jahrb. XV, S. 515 (1905). — [4]) H. Regel, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 201. — [5]) M. Remy, Färberztg. 1906, S. 19. — [6]) Franz. Pat. 355 081 vom 22. Mai 1905; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 12, 93. — [7]) Vgl. dagegen die günstigen Erfahrungen von L. Lefèvre, Rev. gén. mat. color. 1906, p. 65. — [8]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 121; vgl. auch R. Köchlin, Rev. gén. mat. color. 1906, p. 166.

und citronensaurem Eisen zur Hydrosulfitdruckmasse, das vielleicht katalytisch wirkt. Noch auffallender ist die starke Wirkung, welche gewisse organische Verbindungen auf die Reduktionskraft der Hydrosulfite ausüben. Unter diesen haben sich in der Praxis namentlich bewährt Rhodogen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning und Indulinscharlach der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von denen schon sehr kleine Mengen der Druckfarbe zugesetzt genügen, um Naphtylaminbordeaux tadellos weiß zu ätzen. [Eine ähnliche Wirkung üben auch einige andere Farbstoffe, wie Patentblau, Setopalin, Nitroalizarin[1]) u. a. aus.]

Fertige Mischungen derselben mit Formaldehydsulfoxylat werden von den verschiedenen Firmen als Hydrosulfit konz. spezial (Meister, Lucius u. Brüning), Hyraldit spezial (L. Cassella u. Co.), Rongalit spezial (Badische Anilin- und Sodafabrik) in den Handel gebracht[2]).

Eine Zusammenfassung der neueren Arbeiten über Hydrosulfitpräparate brachte A. G. Green[3]), über Methoden zur Bestimmung des Reduktionswertes vgl. die Mitteilungen von A. Seyewetz und A. Bloch[4]) sowie von L. Baumann und G. Thesmar[5]).

Die Verwendung für Reduktionsätzen ist, wenn auch wohl bisher die wichtigste, doch keineswegs die einzige im Kattundruck. Die Präparate eignen sich auch ausgezeichnet für Reserven unter Anilinschwarz[6]), das dabei mit Tanninfarben (Chinonimid-, Akridin- usw. -farbstoffe) oder durch Verwendung von Zinksulfid[7]) als Beize illuminiert werden kann. In gleicher Weise verwertbar sind dieselben für weiße oder farbige Reserven unter Paraminbraun, der wichtigsten neueren Ergänzung des Anilinschwarzverfahrens, das bisher bei anderen aromatischen Basen nur wenig brauchbare Resultate gegeben hatte[8]). Wie H. Schmid[9]) fand, läßt sich aus p-Phenylendiamin unter bestimmten Bedingungen auf der Faser ein schönes sattes Braun herstellen, das hinsichtlich Beständigkeit und Reservierbarkeit allen Anforderungen genügt und dem bisherigen Parabraun und Chrysoidinbraun (Badische Anilin- und Sodafabrik) in vieler Beziehung überlegen, schnell Eingang in die Praxis gefunden hat. Man pflatscht oder druckt mit freiem p-Phenylendiamin (oder dessen salzsaurem Salz + Acetat), Chlorat und Chlorammonium unter Zusatz von sehr wenig Vanadinlösung. Die Abwesenheit freier Salzsäure garantiert die Intaktheit der Faser.

---

[1]) P. Wilhelm, Bull. soc. ind. Mulhouse 1906, p. 81, 82. — [2]) W. Ludwig, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 454. — [3]) Journ. soc. dyers and color. 1906, p. 9. — [4]) Rev. gén. mat. color. 1906, p. 101. — [5]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 297. — [6]) L. Caberti, P. Roggieri und C. Barzaghi, Rev. gén. mat. color. 1906, p. 164. — [7]) E. Trepka, ibid., p. 257. — [8]) Vgl. E. Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 141; W. Burghaus, ibid., S. 161. — [9]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1905, p. 404.

Über die Vergrünlichkeit von nach verschiedenen Verfahren hergestelltem Anilinschwarz vgl. die Mitteilungen von E. Grandmougin[1]) und A. Kertesz[2]). Über dasselbe Thema brachten Angaben aus der Praxis E. Böttiger und C. Petzold[3]) sowie Fr. Erban[4]).

Die Verwendung von Hydrosulfitpräparaten hat sich auch beim Indigodruck mehr und mehr eingebürgert. Wesentlich erleichtert wird die Anwendung des synthetischen Farbstoffs für diese und andere Zwecke (Küpen) auch dadurch, daß seit einiger Zeit von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning Indigweißpräparate in verschiedener Form (mit Ammoniak bzw. Ätznatron) in den Handel gebracht werden, die sich für die Praxis kaum teurer stellen als Indigblau selbst[5]). Bei Indigätzdrucken, bei denen das Muster durch Aufdruck von neutralem Chromat und Passage durch Schwefelsäure + Oxalsäure entwickelt wird, hat man schon wiederholt Versuche angestellt, den großen Überschuß von Oxalsäure dadurch zu vermeiden, daß man dieselbe der Chromatdruckfarbe inkorporiert. Nach Chr. Sunder[6]) erhält man ein tadelloses Weiß durch Zugabe von etwa 100 g Calciumoxalat auf den Liter Druckfarbe und Passage durch 70° warme verdünnte Schwefelsäure (80 g im Liter).

Das zweite in der Praxis angewandte Ätzverfahren für Indigo beruht bekanntlich auf einer Oxydation mittels einer Chlorat-Blutlaugensalz-Citronensäuremischung, deren Wirkung erst beim Dämpfen eintritt. A. Radkiewicz[7]) untersuchte den Einfluß, den verschiedene mit Chlorsäure verbundene Metalle auf die Oxydationswirkung ausüben, und fand sie bei Kupfer am stärksten, wobei aber, wie auch bei Anwesenheit von Vanadin, die Faser mitangegriffen wird. Eine brauchbare Druckfarbe besteht aus 400 g chlorsaurem Natron, 200 g Ferricyanammonium (21° B) und 60 g Citronensäure im Liter.

Das von der Firma Kalle u. Co. in den Handel gebrachte Thioindigorot B (vgl. S. 503) hat wegen seiner schönen, stark blaustichigen Nuance und seiner überraschenden Echtheit (namentlich gegen Licht und Oxydationsmittel) in Färber- und Druckerkreisen lebhaftes Interesse erregt[8]). Der Farbstoff kann mittels Hydrosulfit aus einer Küpe gefärbt werden und läßt sich daher auch mit Indigo kombinieren, was beispielsweise eine sehr vorteil-

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5, 286. — [2]) Ibid., S. 304. — [3]) Färberztg. 1905, S. 227; 1906, S. 17. — [4]) Ibid. 1906, S. 253, 268, 288. — [5]) Fr. Erban, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 2, 22. — [6]) Rev. gén. mat. color. 1906, p. 4. — [7]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 425, 436. — [8]) Vgl. R. Wirth, Färberztg. 1906, S. 85; Fr. Erban, ibid., S. 138; E. Koch, ibid., S. 159; H. Alt, ibid., S. 169, 185, 211; E. Nölting, Bull. soc. ind. Mulhouse, Juli 1906.

hafte Imitation dunkler kupferiger Indigotöne ermöglicht. Er läßt sich aber auch mit Schwefelnatrium (als Thioindigweiß) in Lösung bringen und gestattet dadurch Kombinationen mit Schwefelfarbstoffen, bei welchen die roten Nuancen bisher fehlten.

Oxydationsätzen im Kattundruck sind wegen der Widerstandsfähigkeit des Thioindigo ausgeschlossen, doch lassen sich, ähnlich wie bei Indigblau, weiße und farbige Muster auch durch Aufdruck einer Oxydationsreserve erzielen, worüber L. Caberti, P. Roggieri und C. Barzaghi[1]) berichteten.

Die erfreuliche Tendenz der modernen Färberei zur Verwendung möglichst echter Farbstoffe ist unter anderem auch aus der günstigen Aufnahme zu ersehen, die die interessanten Küpenfarbstoffe der Indanthrengruppe (namentlich im Kattundruck) gefunden haben. Ein zusammenfassender Aufsatz hierüber liegt von R. B. Brown[2]) vor. Erfahrungen aus der Praxis teilte ferner Fr. Erban[3]) mit, der die für Webeartikel etwas mangelhafte Bleichechtheit des Indanthrens durch Fixieren bis 4 Atm. Druck beheben will.

Auch das Fixieren von Schwefelfarben im Kattundruck, das anfänglich große praktische Schwierigkeiten mit sich brachte, erfolgt jetzt vielfach, wie bei Indigo- und Indanthrenfarbstoffen, mittels Hydrosulfit-Formaldehyd oder Hydrosulfit-Glycerin, worüber nähere Angaben von M. Battegay[4]) (J. Heilmann u. Co.) und C. Favre vorliegen. Für derartige Zwecke bringt die Firma L. Cassella u. Co. eine Hydrosulfit, Glycerin und Kochsalz enthaltende Reduktionspaste A in den Handel, die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning konzentrierte Lösungen verschiedener Schwefelfarbstoffe[5]) (in Schwefelnatrium). Über die Lichtechtheit und Ätzbarkeit verschiedener Schwefelfarbstoffe brachte Fr. Erban[6]) ausführliche Angaben. G. Kögler[7]) berichtete über das Drucken mit Auronalfarbstoffen der Firma Weiler ter Meer. Hinsichtlich Chlorechtheit, die bei den meisten blauen Schwefelfarbstoffen eine recht ungenügende ist, zeigen einige neue Thiogencyaninmarken der Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning einen erheblichen Fortschritt.

Wiederholt schon wurde über die Verminderung der Festigkeit geklagt, welche bisweilen mit schwarzen Schwefelfarbstoffen gefärbte Stoffe beim Lagern erleiden, und nach der Ursache dafür geforscht[8]).

---

[1]) Rev. gén. mat. color. 1906, p. 353. — [2]) Journ. soc. dyers and color. 1906, p. 11. — [3]) Färberztg. 1906, S. 6, 19. — [4]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1906, p. 50, 53. — [5]) Vgl. W. Kroll, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 434. — [6]) Färberztg. 1906, S. 157, 172, 189. — [7]) Ibid., S. 6, 369. — [8]) Vgl. dieses Jahrb. X, S. 505 (1900).

Neuere Angaben hierüber machten J. E. Pilling[1]) und A. Kertesz[2]), die die Erscheinung auf eine Bildung von Schwefelsäure (aus dem Schwefelfarbstoff?) zurückführen. Nachträgliche Behandlungen mit Metallsalzen sollen teils indifferent, teils schädlich wirken; vorteilhaft dagegen eine alkalische Passage.

Über die Ursachen der Nuancenverschiedenheit von p-Nitranilinrot, das je nach den verschiedenen Vorschriften blaustichiger oder gelbstichiger ausfällt, haben C. Schwalbe und W. Hiemenz[3]) eine interessante Untersuchung ausgeführt. Vermutlich ist der Grund auch in physikalischen Momenten zu suchen, bei denen eine verschieden feine Verteilung des Farbstoffs, die durch Zusatz verschiedener Seifen zur Naphtolgrundierung, durch Beschleunigung oder Verlangsamung der Kuppelung usw. bedingt wird, die Hauptrolle spielen. Auch der bekannte Zusatz von 10 Proz. β-Naphtol-7-sulfosäure zur Erzielung eines Blaustichs wirkt vielleicht nur physikalisch, da die Säure für sich allein sehr viel gelbere ziegelrote Töne liefert. Über ein Verfahren p-Nitranilinrot mit Hilfe von Nitrosaminrot neben Schwefelfarben und Indigo zu drucken, berichtete C. Favre[4]). P. Wicktoroff und W. Phillippoff[5]) publizierten ihre Versuche zur Herstellung einer roten Lackfarbe, in welcher p-Nitranilinrot statt auf unorganische Substrate, wie Baryumsulfat usw., auf Stärke niedergeschlagen wurde.

Eine Zusammenstellung der üblichen Reserve- und Ätzverfahren für basische Farbstoffe brachte A. Sansone[6]). W. S. Williams[7]) untersuchte den relativen Wirkungswert der verschiedenen Antimonpräparate des Handels für die Fixierung tannierter Baumwolle, wobei außer Brechweinstein, die verschiedenen Fluorantimonsalze, Laktate und Oxalate geprüft wurden.

Appretur.

Über die Appretur der Schafwollengewebe und die derselben notwendigerweise vorangehenden Operationen berichtete ausführlich R. Shaw-Cross[8]). Ein Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben durch abwechselnde Imprägnierungen mit reinem Calciumacetat und Seife beschrieb W. Thede[9]).

Zur Erzielung seidenartigen Aussehens werden Baumwollgewebe bekanntlich nicht nur mercerisiert, wodurch ein bleibender Effekt erzielt wird, sondern auch durch den Riffelkalander gegeben, was

[1]) Journ. soc. dyers and color. 1906, p. 54. — [2]) Ibid., p. 93. — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 106; vgl. auch H. Pomeranz, ibid., S. 184. — [4]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1906, p. 67. — [5]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 181. — [6]) Rev. gén. mat. color. 1906, p. 6. — [7]) Journ. soc. dyers and color. 1906, p. 203. — [8]) Dyer and Calcio Printer 1906, p. 122. — [9]) Färberztg. 1906, S. 370.

einen höheren, aber durch Feuchtigkeit vergehenden Seidenglanz (silk finish) hervorruft. Zur Stabilisierung des letzteren Effektes scheint es nach den Angaben von P. Krais[1]) zu genügen, den Stoff vor dem Kalandern mit wenig einer Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat zu bestäuben.

Von verschiedener Seite gerühmt wurden die wirksamen stärkelösenden Diastasepräparate, die von der Münchener Diamaltgesellschaft unter der Bezeichnung Diastafor[2]) E, A und F zum Entschlichten, Appretieren und Färben bestimmt sind.

---

[1]) Franz. Pat. 351 844. — [2]) A. Lohmann, Färberztg. 1906, S. 158; A. Schmidt, ibid., S. 208; G. Tagliani, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. 5, 241.

Gerberei.

Von

M. Nierenstein.

Das Wesen der Gerberei. Lumière und Seyewetz[1]) teilen mit, daß Phenol bei Anwesenheit von Luftsauerstoff Gelatine in Wasser unlöslich macht, d. h. gerbt. Es ist dieses ein wertvoller Beitrag zur Fahrionschen[2]) Theorie. Von ihnen liegen auch interessante Arbeiten über Gerbversuche von Gelatine mit Kaliumbichromat, Alaun, Aluminiumsalzen und Formaldehyd vor[3]). Beim Formaldehyd können sie die von Nierenstein[4]) beobachtete Aufspaltung des Formaldehydtannates in Formaldehyd und Gelatine bestätigen, kommen aber hierbei zur Ansicht, daß es sich bei dieser Lederbildung um ein Additionsprodukt, nicht wie Nierenstein annimmt, um ein Kondensationsprodukt (Schiffsche Base) handelt.

Die älteren Beobachtungen von v. Baeyer[5]), Nierenstein[6]) und Stiasny[7]), daß Formaldehyd mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren, neben den in Wasser unlöslichen Kondensationsprodukten, solche bildet, die löslich sind und mit Gelatine Fällungen geben — von Stiasny „künstliche Gerbstoffe" genannt —, werden von Kauschke[8]) erweitert, der findet, daß das betreffende Kondensationsprodukt der Gallussäure gerbend wirkt.

Eine wertvolle Errungenschaft ist auf dem Gebiete der Chromgerbung im Patente[9]) der Lederfabrik Hirschberg zu verzeichnen. Dieses begründet sich auf die Verwendung von

---

[1]) Collegium 1906, vgl. Bulletin de la Soc. française de Photographie 1906. — [2]) Dieses Jahrbuch XV, S. 519 (1905). Vgl. Fahrion, Collegium 1906, p. 286. — [3]) Lumière u. Seyewitz, Bull. Soc. Chim. 33, 14—16 (1906); Brit. Journ. Phot. 53, 573—574 (1906) u. Bull. de la Soc. française de Photographie 1906. — [4]) Collegium 1905, p. 159. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 25, 280 u. 1096 (1872). — [6]) Collegium 1905, p. 221, vgl. Collegium 1906, p. 434. — [7]) Der Gerber, S. 221 (1905). — [8]) Collegium 1906, p. 362, vgl. Collegium 1905, p. 159. — [9]) Franz. Pat. 368 122 vom 17. Juli 1906.

Chromnatriumpyrophosphat, wodurch die Anwendung freier, dem Leder schädlicher Säure vermieden wird.

An der Äscherfrage wurde von Eitner [1]) und Stiasny [2]) gearbeitet. Die Mitteilung des letzteren ist von wissenschaftlichem Interesse, besonders da der Verfasser den Äschervorgang vom Ionisationsstandpunkte bespricht und die Wirkung der verschiedenen Äscherreagenzien an ihrem Ionisationsvermögen mißt. Procter und Mc Candlish [3]) beschreiben eine analytische Methode für gebrauchte Äscher. An dieser Stelle seien ein Vortrag Woods [4]) über die Bakteriologie der Fäulnisvorgänge besonders in der Gerberei und ein Aufsatz Turnbulls [5]) über die Mikroorganismen in der Lederindustrie erwähnt. Über die anatomischen Verhältnisse, besonders bezüglich gerbereitechnischer Verwendung verschiedener Häute im Sudan berichtet Dechambre [6]). Es sei auch auf einen Aufsatz Nierensteins [7]) über Jamaica hingewiesen.

Chemie der Gerbstoffe. Die Erforschung der Gerbstoffe beginnt mit dem Ende des 18. Jahrhunderts und beschreibt schon Wahlenberg [8]) diese als eisenfärbende Stoffe in den Säften der Pflanzen. An diesem Begriff wird noch immer botanischerseits festgehalten, was sehr zu bedauern ist, da es nur zu Komplikationen auf diesem so schon schwierigen Gebiete führt. So spricht als Beispiel von vielen Peckolt [9]) „von eisenschwärzender, mit Leimlösung nicht reagierender Gerbsäure“. An dem Kriterium der Gelatinefällung bei Gerbstoffen wäre es nur geraten festzuhalten. Als Beitrag zu den mikroskopischen Reaktionen für Gerbstoffe sei nur bemerkt, daß Drabble und Nierenstein [10]) vor kurzem berichtet haben, daß die wohlbekannte Saniosche Kaliumchromatreaktion der Gallussäure und nicht, wie man annimmt, dem Tannin zukomme.

Von allen in Betracht kommenden Klassifikationen [11]) der Gerbstoffe steht diejenige von Stenhouse [12]) in Pyrogallol- und Pyrokatechingerbstoffe — resp. in „Blume“ und „Gerbstoffrot“ gebenden Gerbstoffen — nicht nur den technischen, sondern auch den chemischen Anforderungen am nächsten und ist sie, bis unsere Kenntnisse auf diesem dunkeln Gebiete erweitert sind, nur zu empfehlen.

---

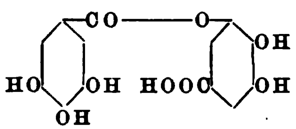
[1]) Der Gerber 31, 349—551 (1905). — [2]) Ibid. 32, 200 (1906). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. XXV, p. 254—256 (1906). — [4]) Ibid. p. 109—111. — [5]) Year-Book of the Manchester, Liverpool etc. Federation 1906, p. 68. — [6]) Ann. de Grignon, p. 157—169 et p. 170—179. — [7]) Quarterly Journ. of the Institute of Commercial Research in the Tropics, vol. I, No. 2, p. 79 (1906). — [8]) De sedibus materiarum immediatarum in plantis tractatio. In quatuor sectiones divisa. Upsaliae 1782 et 1783. — [9]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 14, 465 bis 482. — [10]) Bio-Chem. Journ., vol. II, No. 3, p. 96 (1907). — [11]) Kunz-Krause, Pharm. Centralbl. 1889, Nr. 4, 23 usw. Vgl. Th. Körner, Ber. d. deutsch. Gerbersch. 1899. Vgl. Nierenstein, Collegium 1904, p. 397 u. 1905, p. 45. — [12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 126.

Die Gerbstoffe wurden vielerseits studiert und seien Namen wie Berzelius, Böttinger, Hlasiwetz, Schiff u. a. m. erwähnt. Dennoch ist unser Wissen sehr fragmentarisch. Es sei hier kurz als Beispiel dasjenige, was wir vom Tannin wissen, angeführt und des weiteren auf die Fachliteratur wie Procter, Trimble usw. verwiesen. Die erste Isolierung des Tannins verdanken wir Berzelius [1]), der den reinen Gerbstoff als farblos beschreibt und ihm mit Pelouze [2]) die Bruttoformel $C_{18}H_{9}O_{12}$ gibt. Liebig [3]) findet $C_{18}H_{8}O_{12}$ und Wetherill [4]) $C_{14}H_{6}O_{19}$. Mulder [5]) gibt ihm $C_{14}H_{10}O_{9}$, während Strecker [6]) sich anfangs für $C_{40}H_{18}O_{26}$, späterhin für $C_{54}H_{44}O_{34}$ äußert, was 6 Mol. Gallussäure und 2 Mol. Zucker entspricht. Rochleder und Kawalier [7]) finden, daß der Zuckergehalt wechselnd sei, und daß der Gallussäuregehalt bis auf 95 Proz. steigen kann. Hlasiwetz [8]) schlägt die Digallussäureformel I (s. unten) vor, ihm schließen sich Schiff [9]), der die α-Digallussäure und Böttinger [10]), der die β-Digallussäure synthetisierte, an. Diese Formel war für eine lange Zeit die herrschende, bis sie von Flawitzky [11]), Walden [12]), Rosenheim und Schidrowitz [13]), besonders auf Grund des Drehungsvermögens des Tannins, widerlegt wurde.

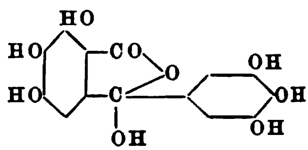
Dagegen hielt Vournassos [14]) an ihr fest. Hieran schlossen sich die Arbeiten von Utz, Herzig-Tscherne, Kunz-Krause und Nierenstein [15]) an. So unbefriedigend sind unsere Kenntnisse des Tannins, dagegen wissen wir von anderen Gerbstoffen, wie dem der Fichte, der Eiche u. a., noch viel weniger!

Im Berichtsjahre hat Dekker [16]) zur Konstitutionsfrage des Tannins einige wertvolle Beiträge geliefert, und für diese verschiedene Formeln vorgeschlagen, von denen er Formel II bevorzugt.

I.



II.



Die Dekkersche Formel wurde von Nierenstein [17]) kritisiert, besonders in Anbetracht seiner Beobachtung, daß den Gerbstoffen

[1]) Berzelius, Ber. 1828, S. 248. — [2]) Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., 6, S. 213. — [3]) Berzelius, Ber. 1828, S. 248. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 42, 247. — [5]) Rep. Pharm. 1, 311. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 90, 328. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 74, 28, 399. — [8]) Ann. Chem. Pharm. 143, 293. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 231 u. Liebigs Ann. d. Chem. 175, 168. — [10]) Liebigs Ann. d. Chem. 256, 341. — [11]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 362; 30, 339. — [12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 3151; 31, 3167; 32, 1613. — [13]) Journ. Chem. Soc. 1898, 873. — [14]) Le tannin de la noix de Galle. Sa constitution. (Dissertation.) Paris 1903. — [15]) Dieses Jahrb. XV, S. 519 (1905). — [16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2497 (1906). — [17]) Chem.-Ztg. 1906, Nr. 89.

bzw. dem Tannin kein eigentliches tinktorielles Vermögen zukommt, was mit seiner Auffassung der „Gerbstoffe“ als Oxytannoncarbonsäuren in Einklang steht [1]).

Über die Konstitution nachfolgender Gerbstoffe wurde im Berichtsjahre gearbeitet. Mangrove (I. Sack [2]), Quebracho (Strauss und Geschwender [3]), Nierenstein [4]) Maletto, Tee und Sumach (Strauss und Geschwender [5]), doch hatten all die genannten Arbeiten nicht großen Erfolg. H. Franke [6]) verwendet Äther und Petroläther zum Ausfällen der Essigäther- und Alkohollösungen und empfiehlt diese Methode zur Reindarstellung von Gerbstoffen.

Über neue Gerbstoffe Westindiens (Sack), Sudans (Imperial Institute) u. a. m. wird berichtet. Holz [7]), so auch Paessler [8]), besprechen die Black Wattle-Wirtschaft in Natal. Von Stuhlmann [9]) liegen Mitteilungen über die Rinde und Gummi der Gerberakazie vor.

Für die qualitative Gerbstoffanalyse wird nochmals die Stiasnysche [10]) Formaldehydfällung in Vorschlag gebracht, ihr schließen sich Jean und Frabot [11]) an. Berichterstatter [12]) spricht sich gegen diese und so auch gegen die Paesslersche [13]) Methode, die auf Ausfärben gebeizter Baumwolle beruht, aus. Nierenstein [14]) schlägt Diazobenzolchlorid als Klassenreagenz vor.

Die quantitative [15]) Gerbstoffanalyse entwickelte sich zugunsten des schwachchromierten Hautpulvers (Paessler-Apelius), doch wird viel mit Bezugnahme auf das starkchromierte Hautpulver (Kopecky) gesprochen. Es ist zu bedauern, daß der Wislicenusschen Methode (gewaschene Tonerde), die sicherlich mehr wissenschaftliche Berechtigung als die anderen hat, so wenig Aufmerksamkeit gezollt wird. Über die Kerzen-Filter-Methode wird verschiedenerseits geklagt.

Zum Schluß seien noch das 52. Kapitel aus Czapeks Biochemie der Pflanzen über „die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate“ erwähnt, wo der Leser eine vollständige, geistreich beleuchtete Zusammenstellung der Fachliteratur findet; ferner eine biochemische Arbeit von Drabble und Nierenstein [16]) über den genetischen Zusammenhang zwischen Kork und aromatischen Oxycarbonsäuren bzw. Gerbsäuren.

---

[1]) Collegium 1904, p. 399. — [2]) Inspectie van den Landbown in West-Indie. Bull. No. 5, p. 1—8. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, Heft 25. Vgl. Geschwender, Beitr. z. Gerbstofffrage. (Dissertation 1906.) — [4]) Collegium 1906, p. 141. — [5]) l. c. — [6]) Pharm. Centralbl. 47, 795 (1906). — [7]) Tropenpflanzer 1906, S. 448—458. — [8]) Ibid., S. 458—464. — [9]) Der Pflanzer 1906, Nr. 32. — [10]) Gerber 1905, S. 187. — [11]) Collegium 1906, p. 435. — [12]) Ibid. 1907, p. 52 u. Chem.-Ztg. Nr. 89, 1906. — [13]) Collegium 1906, p. 287. — [14]) Chem.-Ztg. Nr. 72, 1906. — [15]) Es sei hier auf das Collegium für 1906 verwiesen. — [16]) l. c.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Photochemische Reaktionen.

Die Oxydation verschiedener Substanzen durch Sauerstoff unter dem Einflusse des roten und violetten Lichtes untersuchte M. Trautz[1]). Derselbe fand, daß es Reaktionen gibt, welche bei gleicher Temperatur durch Strahlung einer Art beschleunigt, durch solche anderer Art verzögert werden, so wirkt bei der Oxydation von Schwefelnatrium, von Kuprochlorid in ammoniakalischer und salzsaurer Lösung, sowie von Pyrogallol in alkalischer Lösung rotes Licht beschleunigend und violettes verzögernd. Bezüglich des Zerfalles von Wasserstoffsuperoxyd und der Oxydation von Benzaldehyd war das Umgekehrte der Fall. Nach Trautz und Thomas[2]) zeigen Pyrogallol und Natriumsulfid bei der Oxydation unter dem Einflusse des Lichtes Temperaturkoeffizienten (2,4 bzw. 3,5), wie selbe bei gewöhnlichen Reaktionen beobachtet wurden.

Trautz und A. Anschütz[3]) teilen Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen mit.

Uranylsilbernitrat soll nach Formanek lichtempfindlich sein; Szilard[4]), welcher die betreffenden Versuche gleichfalls anstellte, konnte jedoch keinerlei Lichtempfindlichkeit an diesem Salze konstatieren.

W. A. Foster studierte die Einwirkung von Licht auf Kaliumferrocyanid. Wird eine neutrale oder alkalische Lösung von Kaliumferrocyanid dem Lichte ausgesetzt, so fällt langsam

---

[1]) Physik. Zeitschr. 1906, S. 899. — [2]) Ibid. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 442 (1906). — [4]) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1906, S. 350.

Ferrihydrat; bei Gegenwart von Kaliumsulfid fällt Ferrosulfid. Die Reaktion ist rein photochemisch. Das Kaliumferrocyanid ist in Lösung im Dunkeln in Kaliumionen und komplexe Ferrocyanionen dissoziiert. Im Lichte zerfällt der Komplex in Eisen- und CN-Ionen. Ferner findet unter dem Einflusse des Lichtes Oxydation von Cyanid zu Cyanat und Polymerisation statt. Als Lichtquelle benutzte Foster eine Quarz-Quecksilberdampflampe[1]).

Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlen auf gasförmige Körper schrieb E. Regener. Derselbe wies nach, daß die ultraviolette Strahlung auch desozonisierend wirken könne, wodurch Warburgs Anschauung, daß die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen ein photo- und kathodochemischer Vorgang sei, gestützt wird.

Regener fand, daß das ultraviolette Licht auch einen erheblichen Zerfall des entstandenen Ozons bewirkt. Das wirksame Licht hat eine Wellenlänge von 185 bis 300 $\mu\mu$. Ozon absorbiert stark bei 237 $\mu\mu$, die ozonisierenden Strahlen müssen daher eine kleinere Wellenlänge als 237 haben. Der Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Temperaturen wurde untersucht. Verfasser fand ferner, daß auch bei anderen Gasen kurzwellige Strahlen wie stille elektrische Entladungen wirken[2]).

Eine Arbeit über „Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung“ veröffentlichten R. Luther und E. Goldberg[3]). Die Genannten gelangten zu folgenden Schlußfolgerungen: Durch Anwesenheit von Sauerstoff werden sämtliche photochemische Chlorreaktionen verzögert. Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs scheint somit eine typische Begleiterscheinung aller Photochlorierungen zu sein. Bei der Einwirkung von Chlor im Lichte auf Chloracceptoren (bzw. Wasserdampf) wird gleichzeitig anwesender Sauerstoff verbraucht. Die sogenannte Induktion bei Photochlorierungen ist wahrscheinlich durch einen solchen photochemischen Sauerstoffverbrauch bedingt. Auch die Deduktion eines induzierten Gemenges ist wahrscheinlich durch allmählichen Neuhinzutritt von Sauerstoff zu erklären. Die Erscheinungen der Aktivierung von feuchtem Chlor bei getrennter Belichtung lassen sich ebenfalls zwanglos durch Anwesenheit geringer Mengen von Sauerstoff erklären. Die Verfasser fanden, daß selbst ein nahezu sauerstofffreies Gemenge von Benzol und Chlor im Dunkeln nicht reagiert.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 502. — [2]) Ibid., S. 1470 u. Ann. d. Phys. [4] 20, 1033. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1906, S. 55.

Über die chemische Wirkung des ultravioletten Lichtes schrieb W. H. Rose [1]). Er untersuchte die Zersetzung von Jodiden verschiedener Metalle, die Reduktion von Ferrisalzen, ferner die Reduktion von Chloraten und Bromaten. Als Lichtquelle diente der zwischen Aluminiumelektroden übergehende Lichtbogen eines hochgespannten Wechselstromes, der von einem mit Leidenerflaschen verbundenen Transformator geliefert wurde.

Den Einfluß der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens studierte F. Weidert [2]). Reinganum bespricht eine neue Anordnung der Selenzelle [3]).

J. Billitzer legte der Wiener kaiserl. Akademie d. Wissenschaft eine Abhandlung über „Photochemische Versuche mit Chlorwasser" vor [4]), in welcher der Verlauf des Lichtumsatzes bei verschiedenen Chlorkonzentrationen und verschiedenen Lichtintensitäten, ferner die Wirkung diverser Zusätze geprüft wurde. Bei der Zersetzung des Chlorwassers im Lichte entstehen Salzsäure, unterchlorige und Chlorsäure neben geringen Mengen Überchlorsäure; die Chlorsäure befördert die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes, unterchlorige Säure verzögert.

Die photochemische Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms beruht nach B. Szilard [5]) auf Oxydation und unterbleibt völlig bei Abwesenheit von Sauerstoff [6]). Die durch Licht eingeleitete Zersetzung geht im Dunkeln weiter. Eine belichtete Lösung, einer im Dunkeln gehaltenen zugesetzt, wirkt katalytisch.

Oechsner de Coninck zeigte, daß das durch Reduktion der selenigen Säure mit Glycoselösung entstandene ziegelrote Selen sich im Lichte nur sehr langsam in schwarzes amorphes Selen umwandelt [7]).

Über das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen berichtet P. v. Schrott [8]).

Über die „Lichtelektrische Ermüdung" stellte W. Hallwachs Versuche an; der Genannte konstatierte die Vorgänge, welche sich bei lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen und in den belichteten Körpern (z. B. Zinkplatten) abspielen [9]).

Sheppard und Mees [10]) untersuchten die Einwirkung von Chromsäure, Kupfersulfat usw. auf das latente Bromsilberbild und fanden, daß dasselbe durch diese Einwirkung mehr oder weniger zerstört wird.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 786 ff. — [2]) Ann. d. Phys. 18, 811, (1906). — [3]) Physikal. Zeitschr. 1906, S. 786. — [4]) Österr. Chem.-Ztg. 1906, S. 308. — [5]) Physikal.-chem. Centralbl. 1906, S. 525. — [6]) Über die Zersetzung von Chloroform und Jodoform im Lichte, siehe Schoorl und van den Berg, dieses Jahrb. XV, S. 525 (1905). — [7]) Chem. Centralbl. 1907, I, S. 145. — [8]) Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. CXV, 1906, S. 1081. — [9]) Physikal. Zeitschr. 7, 766 (1906). — [10]) The Photogr. Journ. 1907, p. 65.

Nach F. Alefeld wirkt Licht auf dünne Schichten von Thioresinaten, wenn selbe unter einem Negativ belichtet werden, derart ein, daß beim nachträglichen Erhitzen der Unterlagsplatten in einem bestimmten Momente ein Reliefbild erhalten wird. Zum genannten Zwecke kommen besonders Metallthioresinate in Betracht, doch sind auch die Thioharzsäuren selbst lichtempfindlich [1]).

Das Verhalten des Cholesterins gegen Licht studierten E. Schulze und E. Winterstein [2]). Cholesterin verändert sich unter dem Einflusse des Lichtes bei Gegenwart von Sauerstoff. Der Schmelzpunkt wird ein niedrigerer.

Uranylacetat wird nach A. Bach [3]) im Lichte zu einem Gemische von Uranihydrat und Uranohydrat reduziert, welche Reaktion auch dann erfolgt, wenn keine CO_2 durch die Lösung geleitet wird, deren Gegenwart Bach in seiner früheren Abhandlung als für das Eintreten der Reaktion notwendig hielt.

Die Lichtempfindlichkeit organischer Diazoverbindungen bildete den Gegenstand weitgehender Untersuchungen von Orton, Coates und Bardett [4]), welche Reihen derartiger Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Licht studierten.

Über chemische Lichtwirkungen schrieb F. E. Meuter [5]). Derselbe gibt unter anderem eine Übersicht über wechselseitige Reduktions- und Oxydationsvorgänge.

Über Synthesen im Sonnenlichte arbeitete A. Benrath [6]). Er fand, daß Benzil und Aldehyde im Sonnenlichte reagieren, wobei Benzilbenzoin entsteht. Der betreffende Aldehyd wirkt nur reduzierend und nimmt an der Synthese nicht teil, dagegen wirkt er aufbauend, wenn Benzaldehyd auf Chinolin zur Einwirkung gelangt; es entsteht in diesem Falle N-Benzoyldihydrochinolin, $C_{16}H_{13}ON$. Aus Benzaldehyd und Chinaldin entsteht Phenyloxyäthylchinolin, $C_{17}H_{15}ON$. Aus Benzaldehyd und Zimtsäure entsteht Dibenzoyldiphenylbutan, $C_{30}H_{26}O_2$.

R. Ciusa [7]), veröffentlichte Studien über „Chemische Lichtwirkungen". Cis-Transisomere ungesättigte Verbindungen gehen unter dem Einflusse des Lichtes in Cis-Verbindungen über. Das Cyanid des symmetrischen Tribromdiazobenzols (Schmelzp. = 59°), welches zuerst von Hantsch und Schulze (Chem. Ber. 28, 666) erhalten wurde, wandelt sich, in Benzol gelöst dem Sonnenlichte ausgesetzt, zum größten Teile in die Verbindung der

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 970. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **48**, 546. — [3]) Phys.-chem. Centralbl. 1906, S. 457. — [4]) Journ. chem. Soc. 1907, p. 35. — [5]) Photogr. Korresp. 1906, S. 311. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 383; siehe auch unser letztes Referat, dieses Jahrb. XV, S. 523 (1905). — [7]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **15**, II, p. 136 (1906), durch Phys.-chem. Centralbl. **3**, 579 (1906).

Antireihe um, während die im Dunkeln gehaltene Vergleichslösung die unveränderte Synverbindung lieferte.

Über den photoelektrischen Effekt beim Anthracen schrieb A. Pochettino[1]).

Benzaldehydphenylhydrazon ist lichtempfindlich. Chattaway[2]).

Wirkung unsichtbarer Strahlen (Röntgen-, Radium-, Becquerelstrahlen usw.).

Über Sekundärstrahlen, welche durch sehr weiche Röntgenstrahlen hervorgerufen werden, schrieb W. Seitz[3]). Das Durchdringungsvermögen solcher Strahlen steht zwischen dem der auslösenden Röntgenstrahlen und dem der Kathodenstrahlen, welche die Röntgenstrahlen erzeugt haben. Die Sekundärstrahlen werden durch ein Magnetfeld nicht abgelenkt. Sie bestehen größtenteils, aber nicht ausschließlich, aus außerordentlich weichen Röntgenstrahlen, enthalten aber auch fortgeschleuderte Elektronen.

Über die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen stellte E. Marx[4]) Versuche an. Er fand als wahrscheinlichen Wert jenen der Lichtgeschwindigkeit, womit die Berechtigung der Vorstellung über die Natur der Röntgenstrahlen als eine Erscheinung des Lichtäthers bewiesen ist.

A. Miethe[5]) untersuchte eine Anzahl Edelsteine auf deren Verhalten gegenüber Radiumstrahlen. Eine große Anzahl änderten unter dem Einflusse der Strahlen die Farbe, so zeigte ein farbloser Diamant von Borneo nach 14 Tagen ein leuchtendes Citronengelb, hellblaue Saphire änderten die Farbe in Gelb. Dunkle Steine zeigten keine Farbenänderung.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer[6]) machten den Einfluß von Radiumstrahlen auf Knallgas zum Gegenstand ihrer Untersuchungen. Sie brachten das Knallgas in direkte Verbindung mit dem Radiumsalz. Sowohl bei feuchtem als bei trockenem Knallgas konnte keine Einwirkung konstatiert werden, wie dies von Berger-Davis beschrieben wurde. Dagegen zeigte sich bei Chlorknallgas eine deutliche und momentane Wirkung.

Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen stellte J. Sterba[7]) Untersuchungen mit einer Anzahl von Salzen an. Alle untersuchten Salze erlitten dabei chemische Veränderungen.

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 15, I, p. 355 (1906). — [2]) Journ. Chem. Soc. 89, 462 (1906). — [3]) Physikal. Zeitschr. 7, 689 ff. (1906). — [4]) Ann. d. Phys. [4] 20, 677 (1906). — [5]) Physikal.-chem. Centralbl. 3, 583 (1896). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2093, 1906. — [7]) Sitzung d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch., Wien, 14. Februar 1907.

Bei Chlornatrium wurde Entweichen von Chlor und alkalische Reaktion des Rückstandes konstatiert. Natriumnitrat wird zu Nitrit reduziert. Natriumsulfat wurde ohne Sulfitbildung zersetzt. Aus Kaliumchlorat entstand Hypochlorit und Chlorid.

L. Vanino[1]) zeigte, daß die Schwärzung der in schwarzes Papier gehüllten photographischen Platten durch Phosphore ausbleibt, wenn die Substanz (Calcium- oder Zinksulfid) in dichte Zelluloidkapseln eingeschlossen ist. Da Zelluloid die β- und γ-Strahlen nur ganz wenig absorbiert, beruht die obige Wirkung der Phosphore nicht auf Becquerelstrahlen, sondern auf reduzierenden Dämpfen von H_2S.

Ein einfaches Verfahren zur Photographie mit Wärmestrahlen beschrieb J. Zenneck[2]). Die Wärmestrahlen, welche eine mit heißem Öl gefüllte Glasröhre aussendet, wurden mittels eines Hohlspiegels auf eine mit konzentriertem Entwickler getränkte Bromsilbergelatineplatte geworfen, wobei sich auf der letzteren ein Bild der Röhre, hervorgerufen durch die Wärmestrahlen, entwickelte.

Spektrumphotographie.

Eine Beschreibung von diversen für die Herstellung von Flammenspektra sehr brauchbaren Spektrallampen gibt E. Beckmann[3]).

J. Hartmann in Potsdam beschreibt einen neuen Spektrokomparator zum Ausmessen von Spektrumphotographien in den Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums[4]).

Über die Herstellung und Verwendbarkeit von Abdrücken von Diffraktionsgittern macht R. J. Wallace Mitteilungen[5]).

Einen sehr lichtstarken Quarzspektrographen, welcher große Dispersion besitzt, beschreibt Percival Lewis[6]).

Über die Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Prozessen schrieb C. C. Baly und C. H. Desch, auf welche Arbeit verwiesen werden muß[7]).

C. de Watteville[8]) gibt eine neue Anordnung zur Spektroskopie phosphoreszierender Stoffe. Dieselben werden durch den elektrischen Funken zum Leuchten gebracht wie beim Lenardschen Apparate. Die Anordnung ist aber eine bessere, so daß es

[1]) Chem. Centralbl. 1906, II, S. 4. — [2]) Physikal. Zeitschr. 1906, S. 907. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 641 (1906). — [4]) Ibid. 1906, Nr. 53. — [5]) Astrophys. Journ. 1906, S. 96 ff.; s. auch unser Ref. in Jahrg. XV dieser Jahrb., S. 528. — [6]) Astrophys. Journ. 23, 390 ff. — [7]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 55, 485 (1906). — [8]) Compt. rend. d. l'Acad. d. science 142, 1078.

z. B. bei Fluor gelingt bei 1 bis 2 Stunden Exposition mit einem gewöhnlichen Spektroskop das Spektrum zu photographieren.

Über die Eigenschaften verschiedener Linienspektra bezüglich ihrer Eignung als Standard's verwendet zu werden, berichtet F. G. Nutting [1]).

Lyman [2]) publizierte Spektralaufnahmen, welche die Lichtabsorption von Strahlen kürzester Wellenlänge zum Gegenstande haben. Er fand die Durchlässigkeit von Flußspat bis $\lambda = 1250$ AE., Bergkristall bis $\lambda = 1500$, in 20 mm Schicht bis $\lambda = 1600$ reichend.

Die Absorptionsspektra der seltenen Erden untersuchte A. Langlet [3]) und kam hauptsächlich zu folgenden Schlüssen: Das Spektrum einer hinreichend verdünnten Lösung der seltenen Erden ist ein Ionenspektrum. Das Beersche Gesetz ist nur für verdünnte Lösungen gültig. Alle Einflüsse, welche das Zurückgehen der elektrolytischen Dissoziation bewirken, rufen Änderungen in gleicher Richtung bei den Spektra hervor, welche Änderungen bei verschiedenen Salzen verschieden sind.

Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektra und der chemischen Konstitution verschiedener aromatischer Verbindungen (Nitroaniline und Nitrophenole, Isonitrosoverbindungen, Diketone, Phenylhydrazone von einfachen Aldehyden und Ketonen) untersuchte E. Baly mit verschiedenen Mitarbeitern [4]); ferner stellte der Genannte eine Reihe von Untersuchungen über das ultraviolette Absorptionsspektrum von Phenolen, Benzol, mono- und disubstituierten Benzolderivaten an [5]).

Das Bandenspektrum der Haloidsalze von Baryum, Calcium, Strontium und Magnesium photographierte Olmstedt [6]) mittels eines kleinen Kaustangitters unter Anwendung eines Knallgasgebläses, in welchem die gepulverten Salze, in Streifen Filterpapier eingerollt, verdampft wurden.

Den Einfluß eines kräftigen magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum von Titan, Chrom und Mangan studierte J. E. Purvis [7]).

J. Stark [8]) untersuchte den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption im Bandenspektrum und der Fluorescenz und stellte den Satz auf: Die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum hat die Erscheinung der Fluorescenz zur Folge. Allen fluorescierenden Körpern kommt die Eigenschaft zu, daß ihr Absorptionsspektrum ein Bandenspektrum ist.

---

[1]) „Line Structure", Astrophys. Journ. 1906, S. 64 ff. — [2]) Astrophys. Journ. 25, 50. — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 624 (1906). — [4]) Phys.-chem. Centralbl. 3, 432, 433, 552 (1906). — [5]) Ibid., S. 182, 217, 218. — [6]) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1906, S. 293. — [7]) Proc. of the Cambridge Phil. Soc. 14 (1906). — [8]) Physikal. Zeitschr. 1907, S. 81.

Die Spektra von Schwefeldioxyd sind von F. Lowater[1]) eingehend untersucht worden. Der Genannte studierte das Absorptionsspektrum des Schwefeldioxyds bei verschiedenem Drucke. Ferner das Banden-Emissionsspektrum. Das letztere Spektrum enthält Banden, deren Hauptkanten gegen Ultraviolett stehen und ist verschieden von dem Banden- und Linienspektrum des elementaren Schwefels, wie selbe von Eder und Valenta[2]) erhalten wurden. Die Resultate seiner Messungen sind in Tabellen niedergelegt.

Über die Methoden zur Photographie der Absorptionsbänder der Blutfarbstoffe berichten L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger[3]).

Chr. Keller[4]) beschreibt seine Versuche über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien und kommt zum Schlusse, daß weder durch die Beobachtungen Haschecks[5]), noch durch jene Kents[6]) die Existenz von Linienverschiebungen im Funkenspektrum nachgewiesen ist, daß dagegen das von Eder und Valenta[7]) gewonnene Resultat, wonach Bogen- und Funkenlinien koinzidieren, sich bestätigt hat.

Eine spektroskopische Studie über das Funkenspektrum veröffentlichte W. B. Anderson[8]). Er fand, daß mit dem Wachsen von Kapazität, Druck und Stromenergie die Linien breiter werden. Ursache der Verbreiterung ist die Vermehrung des Metalldampfes um den Funken in diesen Fällen. In CO_2 wurden breitere Linien als in Luft, aber schmälere als in Wasserstoff erhalten.

G. Eberhardt[9]) untersuchte Terbiumpräparate auf spektrographischem Wege und gibt Messungen der Linien des Bogenspektrums von Gadolinium, Terbium, Disprosium und Neoholmium.

Das Spektrum eines neuen in der Atmosphäre enthaltenen Gases beschreibt R. Schmidt[10]). Nach den Versuchen des Genannten scheint Xenon kein elementares Gas zu sein, er schließt dies aus dem Umstande, daß es ihm gelang, aus der von Sauerstoff und Stickstoff befreiten Luft durch partielle Kondensation ohne und mit Verwendung von Holzkohle ein Gas zu erhalten, dessen Spektrum neben den Balyschen Xenonlinien (von denen viele fehlen) und Kryptonlinien[11]) unbekannte Linien aufweist.

Über die Photographie des infraroten Spektrums schreibt G. Millochau. Derselbe überträgt die Methode der

[1]) Astrophys. Journ. **23**, 324 ff. (1906). — [2]) Beitr. z. Photochem. u. Spektralanalyse. — [3]) Compt. rend. **142**, 1514. — [4]) Inaugural-Dissertation, Bonn 1906. — [5]) Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. **111**, IIa, 252. — [6]) Astrophys. Journ. **14**, 201; **17**, 286. — [7]) Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. und Beiträge z. Photochem. u. Spektralanal. 1904, I. Tl., S. 418 ff. — [8]) Astrophys. Journ. **23**, 221 (1906). — [9]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. XVIII (1906). — [10]) Ber. d. deutsch. phys. Ges. **4**, 277 (1906). — [11]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. XIV, S. 536 (1904).

Beobachtung mit dem Auge unter Benutzung von Schirmen, welche die anderen Strahlen möglichst absorbieren, auf die Photographie und verwendet zur Absorption der übrigen Strahlen eine alkoholische Lösung von Chrysoidin, Malachitgrün und Anilinviolett. Da die infraroten Strahlen die Wirkung anderer Lichtstrahlen auf einer vorher belichteten Platte aufheben, erhält man beim Entwickeln einer solchen der Wirkung letzterer ausgesetzten Platte Abbildungen des infraroten Spektrums[1]).

Künstliche Lichtquellen. Photometrie.

Von den vielen Verbesserungen, welche die Quecksilberdampflampen erfuhren, sei an dieser Stelle die Verwendung eines für Ultraviolett (bis $\lambda = 253\,\mu\mu$) durchlässigen Glases von Schott[2]) und Genossen in Jena bei Herstellung solcher Lampen, wodurch die chemische Wirkung derselben eine wesentliche Steigerung erfahren hat, erwähnt. Man verwendet heute Quecksilberdampflampen vielfach für Kopierzwecke, und haben sich dieselben auch für die Zwecke der Chromatphotographie bewährt.

Noch weit durchlässiger für ultraviolette Strahlen ist die Quarzquecksilberdampflampe von Heraeus[3]) in Hanau, welche seit ihrer Einführung (1904) wesentlich verbessert wurde, so daß dieselbe bei einer Spannung von 175 Volt und bei 4 Ampere Stromstärke eine mittlere räumliche Lichtstärke von 3180 HK, also pro Watt etwa 5 HK liefert[4]).

Beim internationalen Kongreß für Photographie in Liège 1905 wurde das Acetylenlicht als Normallichtquelle empfohlen, welches mittels Fouches Reguliervorrichtung und Kontrollapparat konstant erhalten wird[5]).

Ein sehr konstantes Licht liefern die Nernstglühlampen, ferner die Osmium- und Wolframglühlampen. Die Lichtstärke bleibt bei konstanter Stromstärke während vieler Stunden gleich, (Nernst[6]), die Nernstlampe wird deshalb heute gern zu Projektionszwecken und photographischen Vergrößerungen verwendet. Sie ist dabei billig im Stromverbrauch. Eine solche für den genannten Zweck konstruierte Lampe liefert bei 4 Ampere und 110 Volt[7]) 500 HK.

Der Nutzeffekt der Osmium- und Tantallampen übertrifft jenen des gewöhnlichen Glühlichtes wesentlich. Nach den Messungen von Russner liefert eine Kohlenfadenlampe 0,61 Proz.,

[1]) Compt. rend. 142, 1407. — [2]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. XV, S. 531 (1905). — [3]) Eders Jahrb. f. Photographie 1906, S. 315. — [4]) Prospekt über die Quarzglasquecksilberlampe von W. C. Heraeus in Hanau. — [5]) The Photogr. Journ. 1906, p. 331. — [6]) Physikal. Zeitschr. 7, 380 (1906). — [7]) A. Moll, Photogr. Notizen 1906, S. 6.

die Tantallampe von Siemens u. Halske 2,3 Proz., und die Osmiumlampe von Auer 2,46 Proz. Licht von der Gesamtstrahlung (Wärme + Licht[1]).

Die Lichtstärke der englischen 10-Kerzenpentanlampe verhält sich zu jener der Normal-Hefnerlampe nach Brodhun und Liebenthal[2]), wenn selbe bei der vorgeschriebenen Luftfeuchtigkeit (8,8 bzw. 10 L pro Kubikmeter) brennen, wie 10,9:1, jene der französischen 10-Carcellampe (Rüböl) zur Hefnerlampe wie 10,8:1.

Photometrische und spektralphotometrische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck stellten R. Küch und T. Retschinsky an[3]). Die Genannten benutzten zu diesen Versuchen eine Quarzquecksilberdampflampe, in welcher der Lichtbogen bei mehreren Atmosphären Druck erzeugt wurde. Sie fanden, daß die Wattökonomie im sichtbaren und ultravioletten Teil ein Maximum aufweist, für ersteren ist die mittlere räumliche Ökonomie = 0,185 Watt pro Hefnerkerze. Die Intensität der ultravioletten Strahlung wächst mit steigender Belastung schneller als die der sichtbaren, welche Tatsache durch die Annahme regulärer neben irregulärer Strahlung erklärt wird.

Ein rauchschwaches Blitzpulver, welches ein sehr kräftiges aktinisches Licht liefert, ist das Blitzpulver der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Dasselbe besteht aus Magnesiumpulver, welches mit Nitraten der seltenen Erden gemischt wurde[4]). (Unter den seltenen Erden eignet sich, wie Versuche von F. Novak zeigten, Thoriumnitrat am besten zum genannten Zwecke. Die Ref.)

Optische Sensibilisatoren, Lichtechtheit von Farbstoffen.

Der Firma vorm. Fr. Bayer in Elberfeld wurden zwei Zusatzpatente[5]) zum Patente Nr. 158078 die Herstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaningruppe erteilt. Nach dem Hauptpatente werden solche Farbstoffe dadurch erhalten, daß man Alkalien oder Erdalkalien auf die Additionsprodukte von Dialkylsulfaten mit Chinaldin oder den Homologen desselben oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit entsprechenden Chinolinderivaten einwirken läßt. Nach dem Patent Nr. 170048 werden die aus Dialkylsulfaten erhältlichen Additionsprodukte mit Vorteil durch jene Produkte ersetzt, welche durch Einwirkung von Sulfosäureestern auf die genannten Chinolinkörper entstehen. Nach

---

[1]) Physikal. Zeitschr. 1907, S. 123. — [2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 4, 244 (1906). — [3]) Ann. d. Phys., 4. Folge, 20, 563 (1906). — [4]) Photogr. Rundsch. 1906, S. 275. — [5]) D. R.-P. 170048, 170049.

dem Zusatzpatent Nr. 170049 läßt man anstatt auf die aus Dialkylsulfaten und Chinaldin erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden Chinolinderivaten hier auf die aus Dialkylsulfaten und den Homologen des Chinaldins erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinolinverbindungen kaustische Alkalien bzw. Erdalkalien einwirken [1]).

Schichten von erhöhter Lichtempfindlichkeit mit Leukobasen von organischen Farbstoffen erhält man nach dem D. R.-P. 175459 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., wenn man den Gemengen von Leukokörpern und Stickstoffsauerstoffgruppen abspaltenden Körpern [2]) Basen der Chinolinreihe zufügt.

Nach Himmel [3]) ist das Dijodfluoresceïn, insbesondere dessen Ammonsalz, sehr geeignet, bei der Neuhausschen Farbenmischung für das Ausbleichverfahren verwendet zu werden.

Über die Lichtechtheit und das Verhalten verschiedener Teerfarbstofflacke als Druckfarben stellte E. Valenta [4]) eine größere Versuchsreihe an. Der Genannte [5]) untersuchte im Anschlusse an seine früheren diesbezüglichen Arbeiten 46 neuere Teerfarbstoffe auf ihr Verhalten in verschieden starken Schichten. Unter denselben erwiesen sich einige, z. B. Indanthren S, Pigmentscharlach 3 B, Pigmentechtgelb und andere als sehr lichtecht und für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben gut geeignet.

Als Lichtfilter für astrophotographische Zwecke bei Spiegelteleskopen empfiehlt J. Wallace Tartrazine, Auramine, Metanilgelb S und Nitrosodimethylanilin in Gelatineschichten auf Glas. Für Ultraviolett Äskulin [6]).

Studien über die von Dr. König in Höchst für Zwecke der Dreifarbenphotographie hergestellten Filterfarbstoffe veröffentlichte F. Novak [7]).

Photographie in natürlichen Farben.

Lehmann empfiehlt beim „Lippmannschen Verfahren“ [8]) entsprechende Kompensationsfilter zu verwenden, ferner bei Betrachtung der Bilder auf der Bildschicht eine Mattfläche anzubringen.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, I, S. 1857. — [2]) Siehe unser Referat: „Über ein neues Verfahren der Dreifarbenphotographie“ in diesem Jahrb. XIV, S. 544 (1904). — [3]) Photogr. Rundschau 1905, 19, 328. — [4]) Chem.-Ztg. 1906, S. 901. — [5]) Eder und Valenta, Beitr. z. Photochem. u. Spektralanalyse 1904, 5. Tl. — [6]) Astrophys. Journ. 23, 268 (1906). — [7]) Photogr. Korresp. 1906, S. 285 u. 384. — [8]) Photogr. Mitteil. 1906, S. 525.

Der Genannte will die Quecksilberkassette durch ein spiegelndes Blech ersetzen, welches mit einer dünnen Gummischicht vorpräpariert und dann mit der Emulsion begossen ist.

Zeiss[1]) in Jena baute einen Betrachtungsapparat für Lippmannphotogramme, dessen Hauptteil eine einzige Linse ist, welche zur Betrachtung und Beleuchtung dient, das Licht wird von oben durch ein spiegelndes Prisma eingeführt, das in der Brennebene der Linse liegt.

Ives[2]) wendet das Lippmannsche Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenbildern an, welche er im Chromoskope betrachtet.

Ein neues Verfahren der Farbenphotographie beschreibt G. Lippmann[3]). Die prismatische Dispersion, welche im Spektroskope benutzt wird, gibt auch eine Lösung des Problems der Photographie in natürlichen Farben. Verfasser hat ein entsprechendes photographisches Spektroskop konstruiert. Betrachtet man die damit hergestellte Platte durch den Apparat bei weißem Licht, so sieht man das Bild in Farben.

Zur Durchführung des Pinatypieverfahrens[4]) geeignete Farbstoffe sind nach dem D. R.-P. 176693 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. für Blau: die Sulfosäuren der blauen Induline oder Diaminreinblau, für Rot: natürliches Carmin, für Gelb: Mikado- und Primulinfarbstoffe.

Zander meldete ein Patent auf Vierfarbendruck in Deutschland an, wurde aber auf Grund eines Einspruches von J. M. Eder, welcher das System der Vierfarbenphotographie bereits 1896 beschrieben hatte, abgewiesen[5]).

Für das Ausbleichverfahren[6]) empfiehlt Neuhaus Chloralhydrat, dessen Wirkung als Sensibilisator durch Zusatz geringer Mengen von Ätznatron erhöht wird. Eine Weiterentwickelung der ankopierten Bilder erreichte Neuhaus in „einzelnen Fällen“ durch Baden der Bilder in 10proz. Jodkaliumlösung, welcher einige Tropfen Goldchloridlösung zugesetzt wurden. Diese Behandlung soll gleichzeitig eine Fixierung der Farben bewirken[7]).

Ein für den Ausbleichprozeß geeignetes Papier, welches unter gefärbten Glasbildern oder dergleichen dem Originale in den Farben entsprechende Bilder liefert, bringt die Firma J. H. Smith u. Co. in Zürich unter dem Namen Utopapier in den Handel. Dasselbe enthält nach Neuhaus die drei Farbstoffe in

---

[1]) Photogr. Wochenbl. 1906, S. 474. — [2]) Phys. Zeitschr. 1906, S. 932. — [3]) Compt. rend. 148, 270 durch Chem. Centralbl. 1906, II, S. 273. — [4]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. XV, S. 540 (1905). — [5]) Photogr. Korresp. 1906, S. 231 und 590. — [6]) Siehe dieses Jahrb. XI, S. 467 (1901). — [7]) Photogr. Rundschau 20, 17 ff. (1906).

zwei Schichten, einer Kollodion- und einer Gelatineschicht. Als Sensibilisator dient Anisöl[1]).

Bromsilbergelatineemulsionen, Trockenplatten, Films und Papiere für den Hervorrufungsprozeß.

Selbstentwickelnde Trockenplatten, das heißt Trockenplatten, welche den Entwickler in der Schicht oder auf der Rückseite der Platten enthalten, so daß, wenn sie nach der Exposition in Wasser gelegt werden, das latente Bild entwickelt wird, bringen zurzeit mehrere Firmen, z. B. die Illford-Kompagnie, die Fabriken von Wellington u. Word und andere in den Handel[2]).

Untersuchungen über die Wirkung der Bromalkalien in der Bromsilbergelatine stellte B. Homolka an und zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß zur Herstellung randschleierfreier Trockenplatten das Bromalkali mit kleinstem Molekül, das ist das Bromlithium, am geeignetsten sein dürfte[3]).

K. Schaum und E. Schloemann[4]) stellten Versuche mit Bromsilberkieselgallerteemulsion an, welche ergaben, daß solche Schichten sehr unempfindlich sind, und die Solarisation bei denselben ebenfalls auftritt, ferner, daß es unrichtig ist, die Beständigkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure auf eine organische Silberverbindung zurückzuführen.

Die Einführung der Chlorsilbergelatineplatten als sogenannte Gaslichtplatten zur Herstellung von Diapositiven mit warmen Tönen unter Benutzung des (von Eder und Pizzighelli vor vielen Jahren zuerst beschriebenen) Eisenentwicklers empfiehlt A. Dark[5]). Auch Thorne Backer[6]) verwendet solche Platten für Projektionszwecke unter Benutzung eines Amidolentwicklers.

Winthrope Sommerville[7]) vergleicht die Gradation von Bromsilber- und von Gaslichtpapieren und findet, daß das Bromsilberpapier eine größere Gradation als das Gaslichtpapier hat. Somit ist letzteres für flaue Negative geeigneter, da es kontrastreichere Bilder liefert.

Selbstentwickelnde Chlorsilberkopierpapiere stellen A. und L. Lumière in der Weise her, daß sie der Chlorocitratemulsion Gallussäure und schweflige Säure zusetzen, welch letztere die Selbstzersetzung hindern soll. Derartige Papiere

---

[1]) Photogr. Rundschau 20, 193 (1906). — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1907, S. 146. — [3]) Photogr. Korresp. 1905, S. 550. — [4]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 1906, S. 197; siehe auch Photogr. Korresp. 1906, S. 466: E. Schloemann, Über die Lichtempfindlichkeit, die Solarisation und das latente Bild des Bromsilbers in Kieselsäuregel". — [5]) Photogr. News 1906, p. 1024. — [6]) Amateur-Photogr. 1906, S. 533. — [7]) Photogr. News 1906, p. 1024.

werden ankopiert und in ein entsprechendes Quantum Wasser gelegt, in dem die Entwickelung des Bildes vor sich geht usw.[1]).

Ein Entwickelungspapier mit Uran- und Silbersalzen, welches mit dem von Wothly seinerzeit veröffentlichten Uranverfahren Ähnlichkeit hat, beschreibt J. Bartlett[2]). Derselbe behandelt Papier zuerst mit einer, Gelatine, Wasser, Kaliumoxalat, Oxalsäure und Alkohol enthaltenden Lösung und sensibilisiert das getrocknete Papier mit einer Silber- und Urannitratlösung. Als Entwickler für das etwa eine Minute bei einem Gasbrenner (15 cm Abstand) belichtete Papier dient eine aus Weinsäure, Wasser, Eisenvitriol, Schwefelsäure und Glycerin bestehende Lösung.

Entwicklersubstanzen, Hervorrufung des Bildes auf Trockenplatten und photographischen Papieren.

Für Brom- und Chlorbromsilberpapiere empfiehlt Balagny folgenden sauren Entwickler: Amidol (6), Natriumbisulfit trocken (12) und Bromkalium (3) in Wasser (130) gelöst[3]). Für Diapositivplatten (Chlorsilber-, Chlorbromsilbergelatineplatten) werden mit gutem Erfolge Metolhydrochinonentwickler verwendet, so z. B. Wasser 960, Metol 2, Natriumsulfit 20, Soda 80, Bromkalium 2 und Hydrochinon 2 Tle. Bei reichlicher Belichtung und Zusatz eines Verzögerers (1 Tl. Ammoniumcarbonat, 1 Tl. Bromammonium, 10 Tle. Wasser) werden rötliche bis rotbraune Töne erhalten[4]). Auch E. Demmik[5]) empfiehlt zur Herstellung warmer Töne auf Gaslichtpapier mittels direkter Entwickelung den Entwickler mit einer Ammoniumcarbonat-Bromkaliumlösung zu versetzen; er verwendet als Entwickler Rodinal.

Den Einfluß verschiedener Carbonate im Pyrogallolentwickler untersuchte Matthew Wilson[6]); er verwendete Ammoniumcarbonat und diverse Doppelsalze desselben mit Magnesium-, Uran-, Kobalt-, Kupfer- und Zinkcarbonat.

J. Bunel[7]) versuchte mit Erfolg den Aceton-Brenzkatechinentwickler bei der relativ hohen Temperatur von 26 bis 32° C, bei welcher die gewöhnlichen alkalischen Entwickler die Gelatineplatten bereits stark angreifen und die Gelatine zu lösen beginnen. Das Aceton wirkt diesem Verhalten entgegen, was beim Arbeiten in den Tropen von Wert sein dürfte. H. J. Cannon[8]) gibt Formeln über den Zusammenhang der Dichte der Negative mit der Belichtungszeit.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1907. — [2]) Photogr. News 1906, p. 149. — [3]) The Amat. Photogr. **44**, 369 (1906). — [4]) Brit. Journ. Photogr. 1906, S. 855. — [5]) The Amat. Photogr. **44**, 477 (1906). — [6]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 869. — [7]) Bull. Soc. Franç. Photogr. 1906, p. 209. — [8]) Photogr. Journ. **46**, 216 (1906).

Über die Entwickelung mit Diamidophenol in saurer und in alkalischer Lösung stellten A. und L. Lumière und Seyewetz Versuche an [1]).

Zur Entwickelung ankopierter Chlorocitrat-(Aristo) papiere verwendet H. J. Mallebar [2]) (engl. Patent 13032, 1905) Entwickler, welche Metol, Pyrogallol, Citronensäure, Kaliumchromat und Sulfocyanide enthalten. Diese Substanzen werden dosiert, mit Milchzucker zu Tabletten gepreßt in den Handel gebracht. Die Dosierung lautet: Pyrogallol 3,5, Metol 0,5, Kaliumbichromat 0,015, Rhodankalium, wasserfrei 0,25, Citronensäure 0,5 g. Die Vermehrung des Rhodanidzusatzes bewirkt das Entstehen rötlicher Töne.

Kopierverfahren mit Silbersalzen.

Sogenanntes „selbsttonendes Kopierpapier" ist ein mit einer Chlorcitratemulsion überzogenes Papier, welche neben ihrem Gehalte an Silbersalzen einen gewissen Gehalt an Goldsalzen enthält. Nach dem D. R.-P. von Kraft und Steudel wird ein solches Papier dadurch erhalten, daß zur Chlorsilberemulsion neben Goldsalzen noch Bleisalze gegeben werden [3]). Shepherd und Griffin machten die Beobachtung, daß Kopien auf selbsttonenden Kopierpapieren schönere Töne geben, wenn man die Kopien in gewöhnlichem Wasser wäscht, dann in eine Lösung von Aluminiumchlorid bringt, abermals wäscht und schließlich fixiert (engl. Patent 5276, 1906 [4]).

Durch eine Reihe von Versuchen ist es E. Valenta [5]) gelungen, mit Bromsilber Kopierpapiere herzustellen, welche sich durch die Eigenschaft großer Empfindlichkeit, ferner dadurch, daß sie kräftige, den Albumindrucken ähnliche Bilder geben und gut haltbar sind, auszeichnen. Eine derartige Emulsion erhält man durch Auflösen von Citronensäure (10) in Alkohol (40), Zusatz von 40 proz. Strontiumbromidlösung (4) und Glycerin (2), Zusetzen dieser Lösungen zu 3 proz. Kollodion (500) und portionenweises Eintragen einer Silberlösung, bestehend aus Silbernitrat (10), Alkohol (40) und so viel Wasser als zur Lösung des Silbernitrates in der Wärme erforderlich ist. Zur fertigen Emulsion wird noch die nötige Menge Äther (80) gegeben und selbe auf Barytpapier vergossen.

A. und L. Lumière konstatierten, daß durch Zusätze gewisser Reduktionsmittel zu Chlorsilberemulsionen, welche keine

---

[1]) Photogr. Wochenbl. 1906, S. 269. — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 851; über die Verwendung von Kaliumbichromat bei solchen Entwicklern siehe diese Jahrb. XV, S. 527 (1905). — [3]) Photogr. Industrie 1906, S. 1188. — [4]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 913. — [5]) Photogr. Korresp. 1905, S. 283; Atelier d. Photogr. 1907, Heft I.

löslichen Silbersalze enthalten, das Schwärzungsvermögen der mit denselben erzielten Schichten so groß wird, daß es möglich ist, auf diesem Wege Kopierpapiere, welche keine löslichen Silbersalze enthalten und sehr rasch kopieren, herzustellen. Als Reduktionsmittel geeignet sind Di- und Triphenole, insbesondere Resorcin, ferner Manganoxydulsalze, Nitrite und Arsenik [1]). Ein nach diesem Prinzip hergestelltes Papier bringen die Genannten unter dem Namen „Aktinos" in den Handel [2]).

Caseïnauskopierpapiere lassen sich nach Macaire [3]) nach folgender Vorschrift herstellen: Caseïn (100) wird mit Pottasche (2) im Wasser (200) bis zur Lösung verrührt. Nach 48 Stunden wird die Lösung filtriert, das Caseïn durch Essigsäure gefällt, gewaschen (zuletzt mit Alkohol und Äther), getrocknet und gepulvert. Zur Herstellung der Emulsion werden von diesem gereinigten Caseïn 10 Tle. mit 130 Tln. Alkohol auf 38° C erwärmt, 9 Tle. Eisessig und 1,25 Tle. Calciumchlorid zugegeben. Nach erfolgter Lösung fügt man nacheinander eine Lösung von Citronensäure (2,5) in Alkohol (10), eine solche von Campher (3) in Alkohol (10) und eine solche von Silbernitrat (10) in Wasser (30) und Alkohol (10) mit Glycerin (3) hinzu. Das Papier wird mit dieser Emulsion in der üblichen Weise übergossen und bei 38 bis 42° C getrocknet.

Zur Herstellung photographischer Bilder, welche bei Lichteinwirkung sichtbar werden [4]) oder sich verändern, werden nach dem französischen Patent Nr. 359218 vom 7. November 1905 der Neuen photogr. Ges., A.-G. Berlin, Bromsilberbilder durch Eintauchen in Kupfersalzlösungen, welche etwas Chlornatrium, -ammonium, oder -magnesium enthalten, entfärbt.

Fixieren, Verstärken und Abschwächen photographischer Silberbilder.

Zur Herstellung gerbender Fixierbäder für Bromsilbergelatine verwenden A. u. L. Lumière Lösungen von Fixiernatron (150) und Chromalaun (5) in Wasser (850), welchen Bisulfitlauge des Handel (15) zugesetzt wird [5]).

Der Kupferbromidverstärker wird von A. Berger [6]) empfohlen.

Eine Verstärkungsmethode, welche auf dem Unlöslichwerden von Chromatgelatineschichten im Lichte und dadurch verminderten Aufnahmefähigkeit für Teerfarbstoffe beruht, ist folgende: Das Negativ wird in einer schwachen (2 proz.) Kaliumbichromatlösung gebadet, nach dem Trocknen belichtet (indem man ein Stück

---

[1]) Photogr. Rundschau 1906, S. 20. — [2]) Photogr. Chronik 1906, S. 66. — [3]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 593. — [4]) Photogr. Industrie 1906, S. 514. — [5]) Ibid., S. 1069. — [6]) Photogr. 1906, S. 19.

Kopierpapier darunter auskopiert), dann ausgewaschen, in der betreffenden Farbstofflösung gefärbt, abgespült und getrocknet[1]).

In „The Camera“[2]) wird empfohlen, dem Quecksilberverstärker etwas Citronensäure zuzufügen, damit eventuelle Gelbschleier bei diesem Verstärkungsprozeß eliminiert werden.

Unter dem Namen Sanzol werden die von H. Smith als Abschwächer empfohlenen Kobaltaminsalze[3]) neuester Zeit in den Handel gebracht[4]).

Den Effekt der Persulfat- und Ferricyanidabschwächung auf die Struktur der Negative studierte W. Schäffer. Derselbe prüfte auch die von H. Werknes vorgeschlagene Methode der Überführung von transparent weichen Negativen in harte, durch Bleichen mit Kaliumbichromat und Salzsäure und Entwickeln mit einem alkalischen Entwickler, welcher hierbei nur eine oberflächliche Reduktion bewirkt[5]).

Tonung photographischer Silberbilder.

Zur Brauntonung von Laternbildern (Chlor-Bromsilberbildern) empfiehlt Frederick Graves, dieselben in einer Jodjodkaliumlösung (2 Tle. Jod, 6 Tle. Jodkalium, 220 Tle. Wasser) zu bleichen, dann in eine 5 proz. Natriumsulfitlösung zu legen und schließlich mit Natriumsulfidlösung ($^1/_2$ proz.) zu schwärzen[6]). Zum selben Zwecke bleicht Bradley die Kopien in der bekannten von Winthrope Sommerville[7]) empfohlenen Weise, behandelt aber dann statt mit Natriumsulfid mit Schlippeschem Salz (Schwefelantimon — Schwefelnatrium) und tont schließlich in einem Kupfertonbade, bestehend aus 10 proz. Kupfersulfatlösung (15 ccm), 10 proz. Salzsäure (15 ccm) und Wasser (1200 ccm)[8]).

Für Bromsilberdrucke wird die Urantonung unter Verwendung eines Tonbades, bestehend aus Urannitrat (25), Ferricyankalium (10), Kaliumnitrat (25), Wasser (4800) und etwas Salzsäure von E. J. Wall[9]) empfohlen; die getonten Kopien werden kurze Zeit gewaschen und dann in eine Lösung von Kupfervitriol (8), Kaliumoxalat (18), in Wasser (460) getaucht. Die Farbe der Bilder ändert sich von braun in violett und die Bilder nehmen nach fünf Minuten Einwirkungsdauer einen Purpurton an.

Derselbe Autor verwendet für die Blautonung von Bromsilberdrucken Lösungen von Eisenammoniumalaun (1215), Ferricyankalium (10), Oxalsäure (30) und Alaun (45) in Wasser (4800), dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden[10]).

---

[1]) Photogr. Rundschau 1906, S. 166. — [2]) 1906, S. 401. — [3]) Siehe unser Referat 1905, Bd. XV dieses Jahrb., S. 538. — [4]) Brit. Journ. Photogr. durch Photogr. Chronik 1906, S. 185. — [5]) Brit. Journ. Photogr. 1906, p. 964. — [6]) Focus 1906, p. 73. — [7]) Siehe dieses Jahrb. XV, S. 542 (1905). — [8]) Photogr. Rundschau 20, 70 (1906). — [9]) Photogr. News 1906, p. 923. — [10]) Ibid., p. 595.

Goldtonung von Gaslichtplatten (Diapositive). Thorne Backer[1]) empfiehlt zur Herstellung von warmen Tönen die entwickelten Chlorsilbergelatinediapositive nach dem Fixieren mit einem Goldbad (1 Tl. Chlorgold, 10 Tle. Schwefelcyanammonium, 1900 Tle. Wasser) zu tonen und in einem schwachen Fixierbade nachzufixieren.

Tonbäder mit einem Gehalt an Rhodanaluminium für Chlorsilberbilder verwendet Horsley Hinton[2]). Das von demselben empfohlene Tonbad enthält neben Rhodanaluminium (20) Natriumacetat (20), Chlorgold (1) und Wasser (625).

A. u. L. Lumière[3]) empfehlen dem einfachen, aus Fixiernatron, Chlorgold und Bleiacetat bestehenden Tonfixierbade, wenn dasselbe für Aristopapiere verwendet werden soll, Natriumbisulfit und Alaun zuzusetzen.

Kopierverfahren ohne Silbersalze.

Schreibmaschinenschrift läßt sich auf dem Wege der Lichtpauserei aus dem Grunde schlecht vervielfältigen, weil die Schriftfarbe ziemlich lichtdurchlässig ist. West hilft diesem Übelstande ab, indem er ein Stück Durchschreibepapier (Kohlepapier) mit der Farbschicht nach oben unter das mit der Schreibmaschine zu beschreibende Blatt legt und so die Maschinenschrift genügend lichtundurchlässig macht[4]).

Ein Lichtpauseapparat mit durchsichtigem, von innen beleuchtetem rotierenden Zylinder, gegen welchen das zu vervielfältigende Original und das lichtempfindliche Papier mittels eines endlosen Tuches gedrückt wird, wurde dem H. Viggo Siim-Jensen in Kopenhagen patentiert[5]). Als Lichtquelle dient eine Lampe, deren Lichtbogen sich gleichmäßig durch die ganze Länge des Rohres zieht[6]). Der Zylinder ist in einem langen über Rollen beweglichen Drucktuche frei aufgehängt.

Zum Zwecke der Herstellung sepiabrauner Platinbilder setzt A. J. Yarmann[7]) dem Entwickler außer Quecksilberchlorid (welches in der genannten Richtung wirkt) Urannitrat zu.

E. Valenta[8]) empfiehlt, um das Einsinken von Platinbildern infolge ungenügender Leimung des Papieres zu paralysieren, solche Bilder mit Sandaraklack (Sandarak 100, Benzol 400, Aceton 400, Alkohol 200 Tle.) zu behandeln.

Unter dem Namen „Ozobrom“ veröffentlichte Manly[9]) ein Verfahren, welches darin besteht, daß eine Chlor- oder Bromsilber-

---

[1]) The Amateur-Photographer 44, 534 (1906). — [2]) Bull. Soc. franç. Photogr. 1906, p. 326. — [3]) Ibid., p. 523. — [4]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1907 aus Photogr. Wochenbl. 1907. — [5]) D. R.-P. 175964. — [6]) Quecksilberdampflampe? — [7]) Photogr. 1906, p. 350. — [8]) Photogr. Korr. 1906, S. 69. — [9]) Photogr. Rundschau 1906, S. 263.

kopie auf eine einfache Weise dadurch in ein Pigmentbild umgewandelt wird, daß man dieselbe in einer Formalinlösung (10proz.) härtet, dann ein Stück Pigmentpapier in einer Auflösung, bestehend aus Kaliumbichromat (4 g), Kaliumferricyanid (4 g), Kaliumbromid (4 g), Alaun (2 g), Citronensäure (bis 6 g) und Wasser (600 g), welche mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt wurde, badet (eine Minute), beide Blätter unter Wasser Schicht auf Schicht bringt und mit dem Quetscher leicht aufquetscht. Dann bleiben beide Blätter 15 Minuten lang in Berührung, worauf man beide in Wasser von 42° C taucht, das Pigmentpapier abzieht und das Pigmentbild mit warmem Wasser entwickelt, abspült und trocknet.

Der neuen photographischen Gesellschaft, Steglitz bei Berlin, wurde ein Verfahren zur Herstellung von Druckformen und Bildern patentiert[1]). Ein aus Metall, insbesondere aus Silber bestehendes Bild wird nach irgend einem photographischen Verfahren erzeugt. Ist die Unterlage des Bildes gegen heißes Wasser und starke Bichromatlösung unempfindlich, so bedarf es keiner weiteren Vorbereitung; anderenfalls muß sie auf bekannte Weise gehärtet werden. Hierauf wird das Bild mit einem oder mehreren der im Patent 161386 unter 1 bis 4 angeführten Stoffe, welchen Bichromatlösung zugesetzt ist, getränkt. Hierbei findet rasche und kräftige Reduktion des Bichromats statt, und seine wirklichen Reduktionsprodukte befinden sich an den ehemals dunkeln Stellen des Bildes. Letzteres wird nun nach kurzem Waschen mit der Pigmentgelatineschicht in Kontakt gebracht, welche mit verdünnten Säuren allein oder in Verbindung mit irgend einem Reduktionsmittel getränkt ist. Hierdurch wird an den Bildstellen eine Gerbung der Gelatine bewirkt, indem sich vermutlich die Reduktionsprodukte des Bichromats auflösen und in die Pigmentgelatineschicht hineindiffundieren. An Stelle der Pigmentgelatine kann auch eine gewöhnliche Gelatineschicht verwendet werden, die nach der Härtung ähnlich wie eine Lichtdruckform eingefärbt und abgedruckt werden kann.

Unter der Bezeichnung „Ippertypie“ beschreibt J. W. Ippers[2]) in New York ein Verfahren zur Übertragung von Bildern auf Metallplatten zu Rotationsdruckzwecken, welches in folgendem besteht: Eine biegsame Zelluloidplatte wird mit einer lichtempfindlichen Gelatineschicht (Chromatleim) versehen, unter einem Negativ belichtet, mit Wasser entwickelt, wodurch ein Lichtdruckkorn erzielt wird. Nach dem Trocknen wird eine Glycerinlösung aufgetragen, dann mit Farbe eingewalzt und das Bild auf einen Metallzylinder (Walze) übertragen.

[1]) D. R.-P. 177425. — [2]) Brit. Journ. Photogr. 1907, p. 104.

Hüttenfach.

Von

Th. Fischer.

Wirtschaftliches. Die außergewöhnlich lebhafte industrielle Tätigkeit im Anfange des Wirtschaftsjahres 1906 ist zu einem guten Teil mit den Verschiebungen in Zusammenhang zu bringen, die sich infolge der neuen Zolltarife und des Inkrafttretens der neuen Handelsverträge [1]) ergeben mußten. Besonders in Deutschland hegte man die Befürchtung, daß durch das Anhäufen von Waren jenseits der Grenzen unliebsame Stockungen im Wirtschaftsleben eintreten könnten. Wenn sich diese Befürchtungen nicht bewahrheitet haben, so liegt dies daran, daß der wirtschaftliche Aufschwung nicht auf Deutschland beschränkt blieb, sondern daß das Jahr 1906 durchgängig allen Industrieländern eine von früheren Zeiten nicht übertroffene gute Konjunktur brachte [2]). Als eines der kennzeichnendsten Momente der günstigen Wirtschaftslage Deutschlands ist der fortdauernde Mangel an Rohmaterialien hervorzuheben. Weder Kohle noch Eisenerz konnte in genügender Menge erzeugt werden, und die deutsche Industrie mußte einen nicht geringen Teil ihres Bedarfs an diesen wichtigen Produkten vom Ausland beziehen [3]).

Daß trotz dieser Umstände übertriebene Spekulationen .besonders in der Metallindustrie nicht zutage traten, muß auf den mäßigenden Einfluß der großen Syndikate zurückgeführt werden [4]),

---

[1]) Industrie vom 31. Januar 1907; Kohle u. Erz 1, 21 (1907). — [2]) Bericht der Handelskammer für den Kreis Essen für 1906; Deutsche Bergwerksztg. vom 4. und 5. Januar 1907; Glückauf 43, 44 (1907). — [3]) Industrie vom 10. Dezember 1906. — [4]) Der Zwischenhandel und die Kartelle (Industrie vom 31. August 1906); Die Stellung des Staates zu den Kartellen (Berliner Jahrb. f. Handel u. Industrie, Jahrg. 1906). Sehr interessante Gesichtspunkte über die Kartelle als Heilmittel entstandener Krisen hat Flechtner in seinem Vortrag über: Wirtschaftliche Krisen, ihre Ursachen und ihre Verhütung, entwickelt (Zeitschr. deutsch. Ing. v. 20. Oktober 1906, S. 1713).

die es verstanden haben, die regellosen Preistreibereien früherer Perioden aufsteigender Konjunktur in mäßigen Bahnen zu halten[1]. Eine desto größere Unsicherheit brachten die Arbeitsverhältnisse der Montanindustrie, so daß das Jahr 1906 ein Rekordjahr der Streiks und Aussperrungen wurde[2]. Neben der Vermehrung der Roheisenproduktion gegenüber 1905 in allen Kulturländern zeitigte das Jahr 1906 auch eine Mehrerzeugung aller übrigen Metalle. Dennoch stiegen die Preise fortdauernd, so daß wahre Rekordziffern zu verzeichnen waren[3]. Vom 1. September bis Ende 1906 betrug die Preissteigerung bei Kupfer nahezu 25 Proz., beim Zinn etwa 5 Proz., Blei 8 Proz., und Eisen war um annähernd 14 Proz. teurer geworden[4]. Diese Preissteigerung trotz Erhöhung der gesamten Produktion ist auf den verstärkten Metallkonsum besonders in Deutschland und Nordamerika zurückzuführen, deren metallurgische Industrien, hauptsächlich die Elektrotechnik, einen ständig zunehmenden Bedarf an Kupfer, Blei und Zink zu verzeichnen haben[5]. Mit Rücksicht auf den großen Konsum und die ständig zunehmende Produktion Deutschlands an Metallen weist Auerbach[6] mit Recht darauf hin, daß Deutschland sich endlich von den Börsen in England und Amerika unabhängig machen muß, damit es auch bezüglich seines Metallhandels die ihm gebührende Stellung im Weltmarkt einnimmt[7].

Biographisches. Am 9. Juni 1906 starb in Freiberg i. S. der Geh. Bergrat Prof. A. Ledebur zwei Tage vor Vollendung seines 69. Lebensjahres. Er gehörte zu den angesehensten Eisenhüttenleuten der Gegenwart und schrieb eine große Anzahl bekannter Abhandlungen über Eisenhüttenkunde und mechanisch-metallurgische Technologie. Kurze Zeit später, am 18. Juni, starb George James Snelus, der durch seine Arbeiten über die Metallurgie des Eisens bekannt geworden ist. — Der Direktor der New Jersey Zinc Co., John Price Wheterill, starb am 9. November. Er hat sich vielfache Verdienste um die Aufbereitung und die Metallurgie des Zinks erworben[8]. — Am 29. Dezember starb Berghauptmann R. v. Detten, Oberbergamtsdirektor zu

---

[1]) Eine ausführliche Würdigung der Tätigkeit des deutschen Stahlwerksverbandes brachte C. Simmersbach: Der deutsche Stahlwerksverband und seine Bedeutung für unser Wirtschaftsleben (Berlin 1905 bei Glaser); J. Gutmann berichtet „Über den amerikanischen Stahltrust" (Essen 1906 bei Baedeker). — [2]) Trescher, Die Streikbewegung in der deutschen Eisenindustrie [Stahl u. Eisen **26**, 1329 (1906)]. — [3]) Bericht der Firma Brandeis, Goldschmidt u. Co. (Deutsche Bergwerksztg. v. 16. Januar 1907). — [4]) Deutsche Bergwerksztg. v. 12. Januar 1907. — [5]) Bericht der Firma Aron Hirsch u. Sohn in Halberstadt [Chem.-Ztg. **31**, 132 (1907)]. — [6]) Chem.-Ztg. **31**, 193 (1907). — [7]) Freyberg berichtet über die Lage der Industrie auf dem Weltmarkt im Jahre 1906 im Rahmen allgemeiner Betrachtungen (Z. Bgb.-Betr. L. v. 1. Februar 1907, S. 6—12). — [8]) Chem.-Ztg. **30**, 1282—1283 (1906).

Klausthal, ein eifriger Förderer des Harzer Bergbaues und Hütten betriebes [1]).

Literarisches. Vom 26. April bis 3. Mai 1906 tagte in Rom der 6. internationale Kongreß für angewandte Chemie; in der das Berg- und Hüttenwesen umfassenden Sektion III A wurden eine große Anzahl von Vorträgen gehalten, von denen diejenigen von H. Wedding über die Fortschritte in der Darstellung des Flußeisens [2]), von V. Spiereck über das Quecksilber-Hüttenwesen [3]), von E. Stassano über die thermoelektrische Metallurgie in Gegenwart und Zukunft [4]) und von H. Moissan über die Destillation der Metalle [5]) hervorgehoben werden mögen. Nicht minder wichtige Arbeiten zeitigte die Hauptversammlung des Verbandes deutscher Eisenhüttenleute am 29. April 1906 zu Düsseldorf, und ist hier besonders der Vortrag von E. Heyn über die Nutzanwendung der Metallurgraphie in der Eisenindustrie [6]) zu nennen.

Mit dem Erscheinen des 3. Bandes hat E. v. Halle sein Jahrbuch über die Weltwirtschaft [7]) beendigt und gibt auch dieser 3. Band neben einer großen Anzahl statistischer Angaben aus der Feder von Fachkennern Schilderungen des Wirtschaftslebens aller Industrieländer. Ebenfalls durch seine eingehenden statistischen Angaben zeichnet sich das im Verlag für Börsen- und Finanzliteratur erschienene Buch „Die deutsche Montanindustrie“ [8]) aus. Alte Urkunden über den Erzbergbau wurden in der Hauptversammlung des Vereins für Geschichte und Altertümer der Grafschaft Mansfeld vorgelegt, und zwar beziehen sich drei dieser Urkunden aus dem 14. Jahrhundert auf den Mansfelder Kupfer- und Silberbergbau, mit dem die Grafen von Mansfeld durch deutsche Kaiser belehnt wurden [9]). Sehr interessante Mitteilungen zur Geschichte des Eisens [10]) gibt A. Trappen, aus denen hervorgeht, daß C. L. Althans, der ehemalige Hütteninspektor in Sayn, wahrscheinlich der Erfinder der eisernen Mäntel bei Hochöfen gewesen ist. — Eine Darstellung der zahlreichen, leider zurzeit so zurücktretenden Erzlagerstätten Schlesiens hat A. Sachs [11]) verfaßt. — Über das Bergwesen in Hessen unter der Regierung Philipps des Großmütigen berichtet Wittich [12]). Er gibt eine Übersicht über den damaligen hessischen Bergbau auf Blei, Kupfer, Silber, Gold, Eisen und Braunkohle und führt eine Anzahl gesetz-

[1]) Glückauf 43 v. 5. Januar 1907. — [2]) Chem.-Ztg. 30, 417 (1906). — [3]) Ibid., S. 452. — [4]) Ibid., S. 452. — [5]) Ibid., S. 432. — [6]) Ibid., S. 501. — [7]) Ibid. 31, 231 (1907); erschienen Leipzig bei Teubner 1906. — [8]) Glückauf 42, 511 (1906). — [9]) Ungarische Montan-, Industrie- u. Handelsztg. 13 [1], 5 (1907). — [10]) Stahl u. Eisen 26, 82 (1906). — [11]) Die Bodenschätze Schlesiens, Erze, Kohle, nutzbare Gesteine. Leipzig 1906 bei Veit u. Co.; Berg- und Hüttenm. Rundsch. 2, 194 (1906); Glückauf 42, 334 (1906). — [12]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 53, 556—569 (1906).

geberischer Maßnahmen des Fürsten an. — Auf den alten Bergbau in den Alpen und den Ländern an der unteren Donau, wo schon mehrere Jahrhunderte vor unserer Zeitrechnung Gold, Silber, Kupfer, Blei und Eisen an vielen Orten in nicht unbedeutendem Umfange gewonnen und verarbeitet wurden, weist F. Freise[1]) hin, und Müllner[2]) gibt eine geschichtliche Darstellung der einzelnen Eisenerz- und Hüttenbetriebe der Alpenländer nach archivalischen Quellen. — Der wichtigste und bedeutendste Abnehmer des britischen Roheisens ist Deutschland, das im Berichtsjahre für mehr als 7 Mill. M. englisches Roheisen bezogen hat. Auskunft über diese Absatzverhältnisse, sowie über die gesamte Eisenproduktion in den Hauptindustriezentren Großbritanniens im letzten Jahrfünft gibt eine Statistik von James Watson u. Co.[3]). — Über Italiens Eisenindustrie berichtet H. Wedding[4]), und A. Mitinsky[5]) gibt eine Reisebeschreibung einiger Gruben- und Hüttenwerke Italiens, in der besonders die Werke der Società siderurgica in Savona, das Staatswerk in Terni und die Werke der Firma Armstrong bei Neapel besprochen werden. — Einige Angaben über den alten Erzbergbau des Altaibezirks, besonders über das Vorkommen der dortigen Blei-, Silber- und Kupfererze, hat Palmer gemacht[6]). — Ausführliche Zusammenstellungen über die in den Zeitschriften oder durch Patente im Jahre 1905 und im ersten Halbjahr 1906 bekannt gewordenen elektrometallurgischen Prozesse veröffentlichte F. Peters[7]).

Eine große Anzahl metallurgischer Werke sind im Berichtsjahre erschienen. Zunächst sei auf das Lehrbuch der Metallhüttenkunde von H. Hildebrandt[8]) hingewiesen, das durch zweckmäßige Auswahl und treffliche Darstellung des reichhaltigen Stoffes sich besonders auszeichnet und vor allem auch die neueren Hüttenprozesse berücksichtigt, die durch eine große Anzahl von Abbildungen veranschaulicht werden. Von den aus früheren Jahrgängen rühmlichst bekannten Jahrbüchern ist das als Ergänzung zu Eisen und Stahl von C. Vogel herausgegebene Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen des Jahres 1903[9]) zu nennen, und es ist zu bedauern, daß aus Mangel an Interesse dieses Jahrbuch künftig nicht mehr erscheinen wird. Mit gewohnter Pünktlichkeit erscheint der 70. Band vom Journal of the Iron and Steel Institute, herausgegeben von B. Brough[10]). Zu begrüßen ist das Erscheinen der Fortsetzung des ausführlichen Handbuches der Eisenhüttenkunde

---

[1]) Erzbergbau **1**, 663 (1906). — [2]) Berg- u. Hüttenm. Jahrb. **54**, 167—202 (1906). — [3]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. **2**, 114 (1906). — [4]) Stahl u. Eisen **27**, 13 (1907). — [5]) Gorni Journ. **82**, 196 (1906). — [6]) Min. and Mines, p. 438 (1906). — [7]) Glückauf **42**, 1384, 1419, 1519, 1552, 1582, 1619 u. 1644 (1906). — [8]) Hannover 1906 bei Jänicke; Glückauf **42**, 835, 1465 (1906). — [9]) Im Auftrage des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bearbeitet und Düsseldorf 1906 im Kommissionsverlag von A. Bagel erschienen; Glückauf **42**, 799, 997 (1906). — [10]) London 1906; Glückauf **42**, 1435 (1906).

von H. Wedding[1]). Diese Fortsetzung bildet den Abschluß der Darstellung des Roheisens und ist damit der erste Teil dieses vorzüglichen, groß angelegten Handbuches beendigt. An kleineren Werken sind noch diejenigen von H. Halm über Eisenhüttenkunde[2]) und von F. Lichte über Roheisen und seine Darstellung im Hochofenbetriebe[3]) zu erwähnen.

Technisches. Auf der Ausstellung für Härtetechnik in Wien ist auf das Sentinel Pyrometer aufmerksam gemacht worden, das im Prinzip den Segerkegeln ähnlich ist, jedoch aus kleinen gegossenen Metalloxydzylindern besteht. O. Harsch[4]) empfiehlt dieses Pyrometer, das wegen seiner Empfindlichkeit zur Kalibrierung thermoelektrischer Pyrometer verwendet wird, für alle praktischen metallurgischen Zwecke, besonders aber für Härteöfen. Einen Überblick über die technisch verwendeten Thermometer und Pyrometer gibt C. Bechstein[5]) und erläutert an der Hand von Abbildungen ihre praktischen Ausführungsformen.

Die Verwendung von flüssigen Brennstoffen im Hüttenwesen hat im Berichtsjahre weitere Fortschritte gemacht. Auf den Werken der Roe Steel Casting Company in West Drayton, Middlesex, wird zum Raffinieren des Eisens ein mit Petroleum geheizter Schwantzscher Schmelzofen verwendet, der das aus dem Kupolofen kommende geschmolzene Eisen mit 2 Proz. Kohlenstoff in Stahl mit 0,25 Proz. Kohlenstoff umwandelt[6]).

Da die reichen Eisenerze Spaniens in absehbarer Zeit ausgebeutet sein werden, ist es besonders für die rheinisch-westfälischen Eisenwerke von der größten Wichtigkeit, aus den ärmeren spanischen Eisenerzen durch magnetische Aufbereitung poröse Eisenerzbriketts mit etwa 68 Proz. Eisen herzustellen. Überhaupt ist die Aufbereitung der ärmeren Eisenerze eine wichtige und lohnende Aufgabe geworden, und viele Versuche und neue, im Jahre 1906 bekannt gegebene Separatoren suchen dieser Aufgabe gerecht zu werden. Es sei hier auf die neueren Erzscheider der metallurgischen Gesellschaft und Maschinenbauanstalt Humboldt[7]), der International Separator Comp.[8]) von G. Gröndal[9]) und G. Bring[10])

[1]) Braunschweig 1906 bei Friedr. Vieweg u. Sohn; Glückauf 42, 834, (1906). — [2]) Berlin 1906 bei Löwenthal; Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 130, (1907). — [3]) Hannover 1906 bei Jänicke; Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 146 (1907). — [4]) Stahl u. Eisen 26, 1466 (1906). — [5]) Hannover 1906 bei Jänicke: Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 410 (1906). — [6]) The Iron and Coal Trades Review 73, 3 (1906). — [7]) D. R.-P. 168 866 v. 3. Januar 1905; Glückauf 42, 403 (1906) u. D. R.-P. 175 644 v. 8. April 1904; Glückauf 42, 1363, (1906). — [8]) D. R.-P. 169 244 v. 15. November 1903; Glückauf 42, 438 (1906) u. D. R.-P. 174 349 v. 14. Juli 1904; Glückauf 42, 1129 (1906) u. D. R.-P. 175 431 v. 14. Juli 1904; Glückauf 42, 1229—1230 (1906). — [9]) D. R.-P. 169 812 v. 5. November 1903; Glückauf 42, 541 (1906) u. D. R.-P. 169 812 v. 27. November 1904; Glückauf 42, 572 (1906). — [10]) D. R.-P. 171 618 v. 12. Januar 1905; Glückauf 42, 796 (1906).

hingewiesen. Die weittragende Bedeutung der magnetischen Aufbereitung für die Eisenerze der skandinavischen Länder ergibt sich aus den Veröffentlichungen von C. Bugge[1]). Nachdem die Aufbereitung alter Halden bei Långban in Schweden bereits 1885 begonnen hatte, wurde 1894 der ältere Monarch-Separator, 1897 der Heberle- und Gröndal-Separator eingeführt, welch letzterer besonders für feinere Erze geeignet ist. Mit dem Monarch-Separator erhält man in Herräng aus Roherzen mit 45 Proz. Eisen, 0,003 Proz. Phosphor und 2 Proz. Schwefel ein Konzentrat mit 60 Proz. Eisen, 0,003 Proz. Phosphor und 0,5 Proz. Schwefel. Noch bessere Resultate lieferte der Separator von Fröding, der ein Konzentrat mit 62 bis 64 Proz. Eisen erhalten läßt. In der Anlage von Stråssa werden arme, Magnetit und Eisenglanz enthaltende Erze auf phosphor- und schwefelarme Konzentrate mit 61 Proz. Eisen verarbeitet. Für die Konzentration der norwegischen Eisenerze in Voranger eignet sich am besten der Separator von Forsgren, während sich im Dunderlandsdal, dessen Erze hauptsächlich Eisenglanz enthalten, der Separator von Edison am besten bewährt hat[2]).

Neben der magnetischen Aufbereitung hat die zuerst von Elmore aufgefundene Ölaufbereitung weitere Fortschritte gemacht. Die hierhergehörigen Verfahren sind diejenigen der Morgan Crucible Co.[3]), von H. Sulman, H. Picard und J. Ballot[4]) und von J. Wolf[5]). Nach den beiden ersteren Verfahren wird das mit reinem Wasser oder saurem Wasser angefeuchtete Mahlgut mit Öl oder Oleïnseifen behandelt, während J. Wolf zur Erzielung einer innigen Berührung des feuchten Erzschlammes mit der Ölschicht auf- und abwärts schwingende, wandernde Bahnen anwendet.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Erzen hat sich die Firma Ganz u. Co. in Ratibor einen Apparat patentieren lassen[6]), bei welchem Elektrolyt und Erz in getrennten Kammern untergebracht sind. Die Anodenlösung, die eine mit Anionen gesättigte Alkalichloridlösung darstellt, wird durch das Erz geleitet, löst die darin enthaltenen Metalle und kehrt dann zum Elektrolyten zurück. Zur Elektrolyse im Schmelzfluß hat C. Carrier einen Apparat[7]) angegeben, der jedoch praktische Verwendung kaum finden dürfte. — Es sei noch erwähnt, daß Th. Gold-

[1]) Teknisk Ugeblad **53**, 209, 217, 234 (1906). — [2]) Die magnetische Aufbereitung phosphorreicher Eisenerze beschreibt O. Simmersbach [Stahl u. Eisen **25**, 1296—1300 (1905)]. Über die Magneteisenerzaufbereitung der von der oberschlesischen Eisenbahnbedarfs-A.-G. und der Donnersmarckhütte gegründeten Salangen Bergwerks-A.-G. berichtet die Deutsche Bergwerksztg. v. 20. Januar 1907. — [3]) Engl. Patent 10475 v. 18. Mai 1905. — [4]) Amerik. Patent 835120 v. 6. November 1906. — [5]) D. R.-P. 174843 v. 25. Juli 1905. — [6]) Engl. Patent 15055 vom 21. Juli 1905. — [7]) Amerik. Patent 243184 vom 30. Januar 1905.

schmidt sein aluminogenetisches Verfahren[1]) zur Herstellung von Metallen auch auf die Herstellung von kohlenstofffreiem Chrom und Mangan ausgedehnt hat.

Wissenschaftliches. Die mikroskopische Prüfung der Metalle und ihrer Legierungen[2]) ist vom rein wissenschaftlichen wie auch vom industriellen Standpunkte ein unentbehrliches Untersuchungsmittel geworden. F. Giolitti[3]) weist darauf hin, daß die mikroskopische Metallographie nicht nur bei der Kontrolle der Baumaterialien gute Dienste leistet, sondern auch zur fortschrittlichen Entwickelung der Metallproduktion beiträgt. Es ist jedoch nötig, daß zur Erzielung richtiger Resultate die zu untersuchenden Objekte besonders in bezug auf das Ätzverfahren, Wahl der Säure usw. nach bestimmten Regeln hergestellt werden, wie Kessler[4]) eingehend darlegt. Von ähnlichen Erwägungen geht Dujardin[5]) aus, der die bekannt gewordenen Ätzverfahren auf ihre Brauchbarkeit untersuchte. Die große Bedeutung der Metallographie für die Eisenindustrie zeigte E. Heyn[6]) in einem Vortrage auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 29. April 1906. E. Heyn[7]) veröffentlichte auch Untersuchungsmethoden zur Auffindung phosphor- und schwefelreicher Stellen im technisch verwerteten Eisen. Über die zahlreichen metallographischen Untersuchungen des Eisens und seiner Legierungen, die gelegentlich der Versammlung des Iron and Steel Institute in Sheffield im Jahre 1905 und im Verein der Mechanical Engineers zum Vortrag gebracht wurden, berichtet H. Wedding[8]). Eine eingehende Untersuchung über das Wesen der Gefügebestandteile Troostit und Sorbit im gehärteten und angelassenen Werkzeugstahl haben E. Heyn und C. Bauer[9]) veröffentlicht. Nach dieser Untersuchung ist der Übergang des Martensits in den Perlit durch gesteigerte Anlaßhitzen nicht stetig, sondern er durchläuft eine bestimmte, gut gekennzeichnete Zwischenstufe, für die der Name Osmondit vorgeschlagen wird. Der Osmondit entspricht einer Anlaßhitze von etwa 400°, und seine Übergangsstufen zu Martensit sollen den Gattungsnamen Troostite, und diejenigen von Osmondit nach Perlit die Gattungsbezeichnung Sorbite erhalten. C. C. Bannister[10]) berichtet über den Zusammenhang zwischen Bruchaussehen und dem Kleingefüge von Stahlproben. Schließlich sei noch

---

[1]) D. R.-P. 175 885 v. 26. Juli 1905. — [2]) W. Heym, Die mikroskopische Prüfung der Metalle [Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 158 (1906)]. — [3]) Vortrag in der Società chimica di Roma am 24. Juni 1906 [Chem.-Ztg. 30, 780 (1906)]. — [4]) Vortrag in der St. Louis Chemical Society am 14. Mai 1906 [Chem.-Ztg. 30, 610 (1906)]. — [5]) Stahl u. Eisen 26, 522 (1906). — [6]) Chem.-Ztg. 30, 501 (1906). — [7]) Stahl u. Eisen 26, 8 (1906). — [8]) Ibid., S. 456. — [9]) Ibid., S. 778, 915, 991. — [10]) Metallurgie 3, 297 (1906).

erwähnt, daß L. Guillet [1]) die Mikrographie auf Messinglegierungen angewendet hat und C. Hoitsema und W. van Heteren [2]) die mikroskopische Prüfung als Hilfsmittel zur Feststellung der Echtheit von Münzen vorschlagen.

Bei der Herstellung von Metallegierungen mit möglichst guten Qualitätsziffern kommt es in erster Linie darauf an, wie die einzelnen Atome der verschiedenen Metalle in der fertigen Legierung gelagert sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes hat W. Rübel [3]) versucht, nach dem Prinzip der Eisenkohlenstofflegierungen solche Metallegierungen zu erzeugen, die im Verhältnis der Atomgewichte der betreffenden Metalle hergestellt sind. Auf diese Weise ist es ihm gelungen, die Bildung einer eutektischen Legierung zu vermeiden. — Bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur wird die Oxydation der Metalle und ihrer Legierungen durch die Anwesenheit von feuchter Kohlensäure nicht wesentlich gefördert, dagegen zeigen die Untersuchungen im Königl. Materialprüfungsamte [4]), daß schon durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen feuchter schwefliger Säure eine sehr lebhafte Oxydation aller Metalle veranlaßt wird. — Einen neuen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung von Schlacken [5]) hat W. Johnson konstruiert. Der Apparat besteht aus einem Stück künstlichen Graphits, der mit zwei Bohrungen zur Aufnahme der Schlacke und eines Pyrometers nach Le Chatelier versehen ist und nach seiner Beschickung in einen mit Petroleum geheizten Ofen gebracht wird.

Eisenhüttenfach.

Statistisches. Die auf der ganzen Erde im Jahre 1906 gewonnene Eisenmenge betrug 59665600 metrische Tonnen und ist demnach gegen 1905 um 10,3 Proz. gestiegen [6]).

Die Gesamterzeugung von Roheisen im Deutschen Reiche, einschließlich Luxemburgs, betrug 12478067 t und hat demnach gegen das Vorjahr um 1,5 Millionen Tonnen zugenommen [7]). Die Hauptmenge, nämlich 41,2 Proz., wurde in Rheinland und Westfalen hergestellt, obwohl Lothringen-Luxemburg und der Saarbezirk

---

[1]) Vortrag in der Sektion III des internationalen Kongresses f. angew. Chemie zu Rom am 27. April 1906. — [2]) Metallurgie 3, 128 (1906). — [3]) Ann. Gewerbe- u. Bauw. 59, 9 (1906). — [4]) Mitteil. aus dem Königl. Material-Prüf.-Amt in Groß-Lichterfelde; Sonderabdruck aus dem Bericht über die Tätigkeit im Jahre 1905, S. 28. — [5]) Electrochemical and Metallurgical Industry 4, 262 (1906). — [6]) Jahresbericht der New Yorker Metallbörse (Deutsche Bergwerksztg. v. 31. Januar 1907); Stahl u. Eisen 27, 34 (1907). — [7]) Nach den Ermittelungen des Vereins Deutscher Eisen- und Stahlindustrieller (Industrie v. 24. Januar 1907). Nach der amtlichen Statistik über die Gewinnung der Bergwerke, Salinen und Hütten im Jahre 1906 soll die Produktion nur 12293825 t betragen (Deutsche Bergwerksztg. v. 28. März 1907).

mit 38,3 Proz. ihren Mitbewerber fast erreichten[1]). Bei weitem der größte Teil der Produktion, 8 088 534 t, war Thomas-Roheisen[2]). Über die Produktion der übrigen Eisen erzeugenden Länder sei folgendes erwähnt. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika erzeugten 25 307 191 metrische Tonnen im Jahre 1906, was einer Zunahme von 10 Proz. gegen das Vorjahr entspricht[3]). Trotz dieser Produktionssteigerung sind bedeutende Neubauten im Gange, von denen besonders diejenigen der Indiana Steel Co. Erwähnung verdienen. Die umfassendsten Erweiterungen entfallen auf die United States Steel Corporation. Bei den Carnegie-Werken werden 14 Hochöfen, bei den Indiana Steel Plants 32 Hochöfen und bei der National Tube Co. 7 Hochöfen gebaut, ohne der sonstigen Neuanlagen zu gedenken[4]). Großbritannien erzeugte 10 149 388 t im Jahre 1906, was gegen das Vorjahr eine Produktionssteigerung von 5,8 Proz. ergibt. Von den 517 vorhandenen Hochöfen sind durchschnittlich 367 im Betrieb stehend gewesen, und zwar 90 in Schottland und 58 in Cleveland[5]). In Rußland wurden 2 931 000 t Roheisen im Jahre 1906 hergestellt, was zwar eine Zunahme gegen das Vorjahr bedeutet, ohne daß jedoch die Produktionsziffer von 1905 erreicht wurde. Wiederum die größte Steigerung in der Roheisenerzeugung, nämlich 15 Proz., hat Canada aufzuweisen, dessen Produktion für 1906 auf 550 628 t gestiegen ist. Von den 15 fertigen Hochöfen sind 12 für Koks und 3 für Holzkohlenbetrieb eingerichtet. Zu erwähnen ist, daß 220 t Eisen auf elektrischem Wege erzeugt wurden[6]). Die übrigen Länder erzeugten in metrischen Tonnen im Jahre 1901: Frankreich 3 028 000 t, Österreich-Ungarn 1 300 000 t, Belgien 1 385 000 t, Schweden 558 000 t, Spanien 406 000 t und Italien 126 000 t[7]).

Über die Preise von Roheisen in Deutschland gegen Ende 1906 sei folgendes erwähnt: Gießereiroheisen Nr. III kostete 78 M., Nr. I war um 3 M. teurer, und Hämatiteisen wurde mit 85 M. bezahlt[8]).

Geschichtliches. Durch das Gesetz über die Mutungssperre auf Steinkohlen und Salz vom 5. Juli 1905 wird die deutsche Eisenindustrie nur indirekt hinsichtlich ihres Brennstoffverbrauchs betroffen. Wenn jedoch der Kohlenbergbau beschränkt wird, so liegt die Möglichkeit nahe, daß die schon mit einer stetig wachsenden Erznot kämpfende Eisenindustrie auch in bezug auf Kohle

---

[1]) Glückauf 43, 138 (1907). — [2]) Deutsche Bergwerksztg. v. 24. Januar 1907. — [3]) Bericht der British Iron Trade Association (Deutsche Bergwerkszeitung v. 13. März 1907). — [4]) Industrie v. 14. Januar 1907. — [5]) Bericht der British Iron Trade Association (Deutsche Bergwerksztg. v. 31. Januar 1907). — [6]) Nachrichten f. Handel u. Industrie v. 8. März 1907. — [7]) Jahresbericht der New Yorker Metallbörse (Deutsche Bergwerksztg. v. 31. Januar 1907). — [8]) Industrie v. 7. Nov. 1906.

vom Ausland abhängig wird[1]). — Die zurzeit übliche Einteilung und Namensbezeichnung des Eisens entspricht nicht mehr dem praktischen Bedürfnis, was sich besonders dadurch zu erkennen gibt, daß man auf die den Hüttenprozessen früher entnommenen Namen, wie z. B. Bessemerstahl, Tiegelstahl, Flammenofenflußeisen usw., heute wenig Wert legt und immer mehr bestrebt ist, die verschiedenen Stahlsorten einfach nur als Stahl zu bezeichnen. Aus diesem Grunde ist die Anregung von O. Thallner[2]) zu begrüßen, der die Aufstellung einer dem Stande der neuen Hüttenprozesse entsprechenden Klassifikation des Eisens versucht hat. — Eine statistische Zusammenstellung über die Entwickelung der deutschen Bergwerksindustrie in den letzten zehn Jahren hat O. Simmersbach veröffentlicht[3]). Hiernach stieg von 1895 bis 1905 die Eisenerzförderung in Deutschland und Luxemburg von 12 350 000 t auf 23 444 000 t, also um 90 Proz. Über die Entwickelung der amerikanischen Stahlindustrie nach ihren heutigen Produktions- und Absatzverhältnissen berichtet H. Levy[4]) an der Hand eines reichen statistischen Materials. Infolge der außerordentlich gestiegenen Roheisenproduktion ist die Erzfrage dauernd in den Vordergrund getreten. In einigen Staaten hat man sogar an ein Verbot der Eisenerzausfuhr gedacht. Wenn auch vom volkswirtschaftlichen Standpunkte aus, wie L. v. Hevesy-Bisicz ausführt[5]), es höchst wünschenswert wäre, wenn das Rohmaterial der Eisenindustrie jeden Landes erhalten bliebe, so würden doch dagegen die großen Eisenwerke für den Fall eines Erzausfuhrverbots die Erzlager monopolisieren, was sicherlich der gesamten Industrie nicht vorteilhaft wäre. Dieses Bestreben der großen Eisenhütten, sich Erzlager zu reservieren, ist schon seit Jahren in den Vereinigten Staaten Amerikas bemerkbar und zeitigte im Berichtsjahre die mit Genehmigung des norwegischen Staatsrats erfolgte Gründung des Erzbergwerks Salangen durch die Oberschlesische Eisenbahnbedarfs-Aktiengesellschaft und die Donnersmarckhütte[6]). Die Einschränkung der schwedischen Erzausfuhr nach Deutschland, die dem von beiden Staaten geschlossenen Handelsvertrage nicht entspricht, ist auf einem Umwege dadurch erreicht, daß die schwedischen Eisenbahnen nur ein bestimmtes Höchstquantum an Erz jährlich befördern und die Transportkosten ungewöhnlich hoch gestellt haben[7]). Bemerkenswert ist hierzu eine Äußerung der Metzer Handelskammer an das Kaiserliche Ministerium in Straßburg, nach welcher im Interesse des lothringischen Erzbaues und der lothringischen Eisen-

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 157 (1907) u. Deutsche Bergwerksztg. v. 2. Febr. 1907. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 85, 106 u. 120 (1907). — [3]) Ibid., S. 57 (1907). — [4]) Berlin 1905 bei Julius Springer. — [5]) Ungar. Montan-, Industrie- u. Handelsztg. 13 vom 15. Dez. 1906, S. 1. — [6]) Kohle u. Erz 1907, S. 126. — [7]) Ibid., S. 19.

industrie eine Frachtverteuerung bzw. ein Ausfuhrverbot auf schwedische Erze lebhaft zu begrüßen ist[1]). Bei Bewertung von Eisenerzen wird in vielen Fällen der Gehalt an Kieselsäure, Phosphor und Mangan zur Preisbestimmung besonders berücksichtigt. Inwieweit dies berechtigt ist, sucht E. Hollmann zu erweisen, indem er den Kohlenstoff- und Wärmebedarf der einzelnen Elemente im Eisen berechnet und hieraus den Wert derselben ableitet[2]).

In einem Vortrage im Polytechnischen Verein zu Christiania referierte A. Hiorth über die Gewinnung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege[3]) und die Aussichten dieser Verfahren für die Zukunft. Er kommt auf Grund von angeführten Produktionsergebnissen zu dem Schlusse, daß speziell in Norwegen bei seinem Reichtum an Erzen und Wasserkraft die Elektrometallurgie des Eisens die günstigsten Aussichten habe. Über maschinelle Einrichtungen im Eisenhüttenwesen berichtet Fröhlich unter Veröffentlichung zahlreicher Abbildungen[4]).

Eisenerze und ihre Aufbereitung.

Wie wenig die Erzproduktion Deutschlands ausreicht[5]), den einheimischen Bedarf zu befriedigen, geht daraus hervor, daß von März bis Dezember 1906 an fremden Erzen 6 730 636 t im Werte von 120 Millionen Mark eingeführt wurden, und zwar stammten 46 Proz. der Einfuhr aus Spanien[6]). In Anbetracht dieser Tatsachen ist es besonders hervorzuheben, daß die deutschen Erzproduzenten durchgängig eine Produktionssteigerung ihrer Gruben durchgeführt haben. Nicht zum mindesten gilt dies vom Siegerland[7]), dessen Eisenstein wegen seines hohen Mangangehaltes und der Abwesenheit schädlicher Bestandteile von den Hochöfen bevorzugt wird. Die Förderung stieg hier von 461 000 t im zweiten Quartal auf 520 000 t im vierten Quartal 1906[8]). Die trüben Aussichten, die man dem Siegerländer Erzbau voraussagte, sind durch die Untersuchungen Denkmanns, wonach die Gangverhältnisse der Gruben nach der Tiefe zu besser werden sollten, nicht bestätigt. Einen glänzenden Beweis der Denkmannschen Theorie gab das Wiederauffinden des einst so berühmten mächtigen Erz-

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 309 (1906). — [2]) Ibid., S. 135 u. 153 (1906). — [3]) Ibid., S. 271 (1906). Zu einem ähnlichen Ergebnis auf Grund von Studien an einem abgeänderten Versuchsofen für fabrikmäßige Herstellung von Roheisen kommt Jern-Kontorets Annaler in Heft 9 vom Jahre 1906. — [4]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure v. 27. Okt. 1906, S. 1729 und v. 19. Januar 1907, S. 88. — [5]) Die erzeugten und verbrauchten Eisenerzmengen in den einzelnen Staaten läßt die Statistik in der Chem.-Ztg. 30, 750 (1906) erkennen. — [6]) Deutsche Bergwerksztg. v. 26. März 1907. — [7]) Der Eisenerzreichtum des Siegerlandes. Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 209 (1906). — [8]) Deutsche Bergwerksztg. v. 8. Januar 1907.

ganges der Grube Stahlberg bei Müsen[1]. Im Minetterevier in Elsaß-Lothringen wurde in allen Gruben unter größter Anstrengung gearbeitet, zumal die Fabrikation des aus diesen Erzen gewonnenen Thomas-Roheisens stark gestiegen ist. Ähnliches gilt von den Erzrevieren in Oberschlesien und Luxemburg[2]. — Von neuen Eisenerzlagern in Deutschland seien diejenigen des Gaisberges bei Bamberg erwähnt, die von der Maxhütte aufgeschlossen werden. Eisenstein kommt auch in Brünninghausen bei Lippberg nesterartig vor, wird jedoch nicht bergmännisch gewonnen, da die internationale Bohrgesellschaft das Gebiet auf Kohle verliehen erhalten hat. Mit befriedigendem Ergebnis ist bei Wiesenheid, Hollfeld und Plenkenfeld in Bayern nach Eisenerz gebohrt worden. Auch bei Roncourt an der deutsch-französischen Grenze und in Allendorf bei Carmshausen sind abbauwürdige Eisenerzlager erschlossen worden[3]. Im südlichen Taunus und dem daranschließenden Flachlande kommen Brauneisenerze mit etwa 50 Proz. Eisen und bis zu 7 Proz. Mangan vor[4]. Ebenfalls Brauneisenstein, daneben auch Sphärosiderit und Toneisenstein finden sich im Wunsiedeler Kalkzuge und bei Röthenbach im Fichtelgebirge. A. Schmidt[5], der erneut auf dies Erzvorkommen hinweist, teilt auch Untersuchungsergebnisse über den Eisenglanz bei Fichtelberg mit, den die Firma Matthes u. Co. seit 10 Jahren zu Eisenfarben verarbeitet. — Über die Produktion der schwedischen Erzgruben im Jahre 1905 gibt ein Bericht des Erzkollegiums Auskunft, nach welchem 336 Gruben 4083945 t Erz lieferten, das zu einem großen Teile aus Lappland und Dalekarlien stammte[6]. Die mächtigen Eisenerzlager zu Kürunnavara und Luossavara hat im Auftrage der schwedischen Regierung der Landesgeologe H. Lundbohm untersucht und ein Gutachten erstattet[7], aus welchem neben der schätzungsweise angegebenen Erzmenge hervorgeht, daß man es mit phosphorhaltigem Magneteisenstein mit 70 bis 71 Proz. Eisen zu tun hat. Der Abbau des im Grängesberggebiet gelegenen Eisenfeldes Kocklarberg soll demnächst in Angriff genommen werden, zu welchem Zweck sich die Gesellschaft Södra bergslag grufaktiebolag in Stockholm gebildet hat[8]. Neuere Untersuchungen über die Erze des schwedischen Erzberges von Gellivare, das sogenannte Schwarzerz und den Blutstein, hat A. Dellwik veröffentlicht[9]. Beide Erze bestehen überwiegend aus Magnetit und enthalten 62

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 26 (1906). — [2]) Deutsche Bergwerksztg. v. 9. Februar 1907. — [3]) Ungar. Montan-, Industrie- u. Handelsztg. 13, 6 (1907). — [4]) Erzbergbau 1, 561 u. 566 (1906). — [5]) Ibid., S. 666 (1906). — [6]) Chem.-Ztg. 30, 774 (1906). — [7]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 37, (1906); Ungarische Montan-, Industrie- u. Handelsztg. 13, 5 (v. 15. Dez. 1906). — [8]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 297 (1906); Chem.-Ztg. 30, 750 (1906). — [9]) Jern-Kontorets Annaler 60, 259 (1906).

bis 69 Proz. Eisen neben 0,01 bis 1,3 Proz. Phosphor. Ein neues Erzlager ist in der Nähe von Mosjöen in Norwegen entdeckt worden, das phosphor- und schwefelfreien Magneteisenstein enthält[1]). Zu erwähnen ist noch, daß die Aktiengesellschaft Grängesberg, die Besitzerin der lappländischen Eisenerzlager, sich durch die unaufhörlichen Klagen über den Verkauf der Erze an das Ausland veranlaßt gesehen hat, um eine Äußerung des Staates zu ersuchen, ob eine Möglichkeit zur Verhüttung der Erze im Inlande vorliegt[2]). — Durch die Erwerbung der mächtigen Eisenerzlager auf dem Mesabi Range hat sich die U. S. Steel Corporation die Kontrolle über die amerikanische Eisen- und Stahlindustrie auf lange Jahre hinaus gesichert[3]). Osann berichtet über die Eisenerzlager am Oberen See und beschreibt ihre Gewinnung und ihren Transport[4]). Es sei erwähnt, daß der Eisengehalt dieser Erze eine durchschnittliche Abnahme von 0,92 Proz. aufweist[5]). — Das wichtigste mexikanische Eisenerzlager befindet sich in Charcas, ist in deutschen Händen und wird demnächst seine Produktion auf 2000 t monatlich erhöhen[6]); Hämatit und Magneteisenstein liegen in abbauwürdigen Mengen in den Staaten Michoacan und Guerrero[7]).

Die magnetische Aufbereitung der Eisenerze ist bereits an anderer Stelle erwähnt worden[8]), aber es ist noch hinzuzufügen, daß auch die mechanische Aufbereitung mit Siebsetzmaschinen und das kombinierte Verfahren, den Magnetit mit magnetischen Separatoren und den Eisenglanz mit Siebsetzmaschinen zu konzentrieren, weitere Fortschritte gemacht hat. Die Verwendung beider Methoden für schwedische Erze beschreibt C. Bugge[9]). Eine neue mechanische Aufbereitungsmethode hat C. Witt[10]) angegeben, die darin besteht, daß durch einen Reibungsprozeß die weiche Gangart der Eisenerze zu feinem Schlamm zerrieben wird, welch letzterer in Spitzkästen separiert wird, während das Eisenerz magnetisch zu entfernen ist. — Zur Brikettierung mulmiger Erze und Kiesabbrände verwendet C. Reinke Pechstein, Kalkstein von ähnlicher Zusammensetzung oder Portlandzement, wodurch selbst bei Rotglut beständige Briketts erhalten werden sollen[11]). Durch Erhitzen mulmiger Erze mit einer Stichflamme im Dreh-

---

[1]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 283 (1906). — [2]) Chem.-Ztg. 30, 1019 (1906). — [3]) Ibid., S. 1201 (1906). — [4]) Zeitschr. f. das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 54, 198 (1906). — [5]) Stahl u. Eisen 26, 961 (1906). — [6]) Chem.-Ztg. 30, 738 (1906). — [7]) Eng. and Mining Journ. 81, 421 (1906). Weitere Berichte über Eisenerzlager finden sich im Bulletin of Imperial Institute 4, 112 (1906) über Britisch-Zentralafrika, in der Ungarischen Montan-, Industrie- und Handelsztg 12, 10 (v. 15. Dez. 1906) über Canada, ibid. 13 (v. 1. Jan. 1907) über Erze im Aostatal, in der Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 133 (1906) über Australien. — [8]) Vgl. dieses Jahrb., S. 546. — [9]) Teknisk Ugeblad 53, 209, 217 u. 234 (1906). — [10]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 212 (1906). — [11]) D. R.-P. 174884 v. 3. August 1904.

ofen auf mindestens 1000° C erzielte J. E. Goldschmid ein brauchbares Material für den Hochofen[1]). Haltbare Briketts gewinnt L. Weiss dadurch, daß er Erze oder Eisenabfälle mit einer schwachen Lösung von Calciumsulfat oder Magnesiumsulfat behandelt und dann zu Formstücken preßt[2]). A. L. Colby[3]) berichtet über ein neues Agglomerationsverfahren für feine Eisenerze, Flugstaub und eisenhaltige Nebenprodukte, welches seit 1905 von der National-metallurgischen Gesellschaft in verschiedenen Anlagen ausgeführt ist. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die elektrischen Zinkwerke in Duisburg sich ein Verfahren zum Entzinken von Kiesabbränden für die Eisengewinnung haben patentieren lassen[4]).

Unmittelbare Eisenerzeugung.

Zur unmittelbaren Eisen- und Stahlerzeugung aus Eisenerzen haben M. Moore und Th. Heskett[5]) ein Verfahren ersonnen, das darin besteht, daß nacheinander in zwei drehbaren Zylindern die Eisenoxyde mit Abgasen und reduzierenden Gasen in Verbindung gebracht werden. In dem ersten Zylinder wird durch die Abgase der folgenden Operation das Eisenerz auf Rotglut erhitzt, das so vorbereitet im zweiten Zylinder durch Reduktionsgase in Eisenschwamm verwandelt wird. Letzterer soll dann im Schmelzofen auf Stahl oder im Drehrohrofen auf Schweißeisen weiter verarbeitet werden. Nach D. H. Ross[6]) eignet sich dieser Heskett-Moore-Prozeß für jedes beliebige, also auch feinkörnige Erz, wie die diesbezüglichen Versuche in Melbourne mit Eisensand von Neuseeland erfolgreich gezeigt haben. Wenn auch, wie C. Otto[7]) hervorhebt, Moore und Heskett durch ihr Verfahren wieder gezeigt haben, daß aus feinkörnigem, reinem Erz in einem einzigen Arbeitsgange unter Umgehung des Hochofens und aller Raffinierprozesse unmittelbar schmiedbares Eisen von vorzüglicher Beschaffenheit darzustellen ist, so wird man doch ihre ausgedehnte Ofenanlage aus wirtschaftlichen Gründen nicht für zweckmäßig halten. Ob durch einen einfacheren Ofen sich das gleiche Resultat erzielen läßt, ist zweifelhaft, zumal es nach den bisherigen Erfahrungen nicht gelingt, das Eisen direkt aus den Erzen in Drehrohröfen mit Wassergasheizung herzustellen. G. Hofer[8]) will deshalb in zwei hintereinandergeschalteten Öfen die Erze zunächst zu Eisenschwamm bei 800 bis 1000° und diesen dann bei 1700° C unter Verwendung von auf 500° C erwärmter Verbrennungsluft

[1]) D. R.-P. 173688 v. 13. Januar 1905. — [2]) D. R.-P. 175657 v. 28. Februar 1904. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 48 (1906). — [4]) D. R.-P. 173103 v. 20. März 1904. — [5]) D. R.-P. 178183 v. 2. März 1904. — [6]) The Iron Trade Review 39, 19 (1906). — [7]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 3, 61 (1906). — [8]) Gießerei-Ztg. 3, 225 (1906).

einschmelzen. Durch mittelbare Erhitzung von Eisenerz und Kohle will G. Gröndal[1]) und unter Benutzung heißer regenerierter Gichtgase will Fr. Timm[2]) die Aufgabe der direkten Eisenerzeugung lösen. Die Zukunft der direkten Eisenerzeugung soll nach L. Katona[3]) auf einer Art von Tiegelschmelzverfahren beruhen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mit Hilfe einer auch aus minderwertigem Brennstoff herzustellenden Gasfeuerung durch bloße Temperaturerhöhung eine Reduktion der Eisenoxyde zu erzielen ist.

Im Berichtsjahre sind eine große Reihe von Untersuchungen bekannt geworden, die die Frage zu beantworten suchen, unter welchen Bedingungen der Hochofen durch den elektrischen Ofen zu ersetzen sei[4]). Hier sind zunächst die Versuche von E. Stassano[5]) zu nennen, der jetzt in der direkten Darstellung des Eisenstahls so weit gekommen ist, daß 1 kg Kohle gleich 4,5 elektr. PS-Std. ist, d. h. eine Pferdekraft, die 32 M. jährlich kostet, entspricht einem gleichen metallurgischen Prozesse, wenn 1 t der Kohle 16,80 M. kostet. Auf Grund seiner früheren Untersuchungen[6]) erkennt H. Goldschmidt die Vorteile des Stassanoofens an[7]), und nach den Berechnungen L. Bells[8]) stellt sich die elektrische Schmelzung von Eisenerz gegenüber der rein thermischen Erhitzung noch dort als lohnend heraus, wo mindestens 3 elektrische PS-Std. zu demselben Preise wie 1 kg Kohle geliefert werden können. Stassano macht ferner auf eine Reihe von Vorteilen der elektrothermischen Eisengewinnung aufmerksam, die sich vollständig, allerdings nur in einem richtig konstruierten Ofen erreichen lassen. Verbesserte Öfen nach Stassano, die von der Forni Termoelettrici Stassano Compania in Turin in den Artilleriewerkstätten der italienischen Armee errichtet wurden, sind bereits in Betrieb gesetzt[9]). Der größte dieser Öfen beansprucht 1000 PS und liefert aus einer aus 200 kg Roheisen, Erz, Kalk und 200 kg Eisen- und Stahlabfälle bestehenden Beschickung einen Stahl mit 0,3 bis 0,4 Proz. C, 1,2 bis 1,5 Proz. Mn und 0,03 bis 0,04 Proz. P. In diesem Drehofen (1 bis 2 Umdrehungen pro Minute) wirkt der Flammenbogen, der weder das Metallbad noch die Schlackenschicht

---

[1]) D. R.-P. 179566 v. 11. April 1905. — [2]) D. R.-P. 173244 v. 1. April 1903. — [3]) Stahl u. Eisen 26, 56 (1906). — [4]) A. Neuburger, Die Fortschritte der Elektrometallurgie des Eisens [Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 97—108 (1907)]. — [5]) Elektrochem. Zeitschr. 13, 60 und 151 (1906); Vortrag in der Sektion III A auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom v. 1. Mai 1906. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 108 (1904). — [7]) H. Wedding, Über die Fortschritte in der Darstellung des Flußeisens (Vortrag in der Sektion III A auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie v. 26. April 1906). — [8]) A. Hiorth, Die Gewinnung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege [Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 272 (1906)]. — [9]) Engineering 81, 525 (1906); Elektrochem. Zeitschr. 13, 60 u. 151 (1906).

berührt, nur durch Strahlung und beträgt der Kraftbedarf 1,1 bis 1,3 Kilowattstunden für 1 kg Stahl. — Sehr wichtige Ergebnisse haben die Versuche mit dem Héroultofen, der in einer Versuchsanlage zu Sault Sainte-Marie auf Veranlassung der kanadischen Kommission errichtet wurde [1]), ergeben, worüber E. Haanel [2]) berichtet. Der Bericht behandelt lediglich die Darstellung von Roheisen aus kanadischen Erzen, von denen acht Sorten zur Verwendung kamen. Am einfachsten gestaltete sich der Betrieb mit Magneteisenstein und Holzkohle, wie Ph. Thomson [3]) hervorhebt, doch ließ sich auch aus gerösteten nickelhaltigen Magnetkiesen, wie aus Titanerzen mit Vorteil Roheisen erschmelzen [4]). Wenn dies sich bewahrheitet, so ist nach E. Münker [5]) die Verwertung schwefel- und phosphorreicher Erze billiger nach dem elektrothermischen Verfahren als durch anfängliche Herstellung von Eisenschwamm für reines Holzkohleneisen zu erreichen.

Der verwendete Ofen bestand aus einem zylindrischen Schacht, der mit feuerfesten Ziegeln ausgemauert war, während der Tiegel aus Kohle bestand. Bei der Herstellung von weißem Roheisen, das einen größeren Verbrauch an Elektrodenkohle benötigte als Graueisen, wurden mit 1000 PS-Tagen 11,41 t, siliciumreiches Roheisen unter denselben Umständen dagegen nur 9,92 t erzeugt. Größere Öfen als solche für 1500 PS wird man nach diesem Modell kaum bauen können, und als Verbesserung dürfte eine Gicht mit automatischer Beschickung und eine Vorrichtung zum Auffangen und Verwenden des Kohlenoxyds zu empfehlen sein. Unter diesen Umständen dürften sich die Betriebskosten für eine derartige Anlage, in der nach Héroult [6]) eine Tonne Roheisen für 10,69 Dollar hergestellt werden kann, noch ermäßigen. Als Ergänzung zu diesen Versuchen dienen diejenigen von Keller [7]), der zunächst in Livet eine Versuchsanlage aufgestellt hatte, hervorgehoben zu werden. Der neue Schmelzofen in Livet [8]), der gegenüber dem Versuchsofen die Abänderung zeigt, daß die beiden Elektroden jede für sich in einem besonderen Raume angeordnet sind, soll in 24 Stunden 20 t Roheisen unter Aufwendung von 2000 PS herstellen können. Eine ähnliche Konstruktion zeigen auch die im Jahre 1905 auf der Lütticher Weltausstellung von der Compagnie Elektrothermique Keller, Leleux et Cie. ausgestellten Öfen, deren Dimensionen

---

[1]) Vgl. dieses Jahrb. XIV, S. 316 (1904). — [2]) Electrochemical and Metallurgical Industry 4, 124 (1906); Stahl u. Eisen 26, 566 (1906); Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 301 (1906). — [3]) Eng. and Mining Journ. 81, 24 (1906). — [4]) Während Hochöfen nur Erze mit höchstens 0,1 Proz. S zum Preise von 18 M. verwenden können, konnte der Héroultofen schwefelhaltige Erze zum Preise von 5 M. verhütten [Eng. and Mining Journ. 81, 657 (1906)]. — [5]) Berg- u. Hüttenm. Rundschau 2, 306 (1906). — [6]) Ibid., S. 298. — [7]) Elektrochem. Ztg. 13, 61 (1906); Trans. of the Faraday Soc. v. 10. April 1906. — [8]) D.R.-P. 169201.

C. Matignon[1]) eingehend beschreibt. Die an den ebenfalls ausgestellten Produkten erkennbaren Erfolge des Kellerschen Raffinationsofens[2]) veranlaßten die Stahlwerke von J. Holtzer u. Co. in Unieux, einen derartigen Ofen mit einer Kapazität von 8 t Metall und drei bis vier Chargen in der Stunde zu erbauen[3]). Vergleichszahlen über die Kosten der Darstellung von Roheisen im Ofen nach Keller und Leleux, im amerikanischen Schmelzofen nach Héroult und im Kjellinofen in Norwegen veröffentlichte A. Hiorth[4]). Über seine Öfen und Ofenkonstruktionen, besonders aber über die Anlage in Plettenberg in Westfalen berichtet G. Gin[5]). — In Deutschland ist besonders durch die Bemühungen von Siemens u. Halske das Verfahren nach Kjellin[6]), wie z. B. auf den Kruppschen Werken zur Ausführung gekommen. Die Gestehungskosten von 1 t Stahl in diesem elektrischen Induktionsofen, der außer in Gysinge auch noch in Guldsmedshyttan in Schweden zur Aufstellung gelangt ist, betragen nach J. Harden[7]) 63 M., sind also niedriger als bei den gewöhnlichen Fabrikationsmethoden. Die neueste Ofenkonstruktion ist kippbar eingerichtet, so daß der Ofen leicht abgestochen, entleert oder ausgebessert werden kann. E. Ibbotson[8]) beschreibt die Herstellung von Kohlenstoffstahlen aus 80 Proz. schwedischem, weißem Roheisen und 20 Proz. Stahlschrott in dem Kjellinofen und fand, daß im Durchschnitt für 1 t Stahl bei Erzbrikettzusatz $7^1/_8$ Stunde und 1128 K.-W.-Stunden aufgewandt wurden. Nach dem System von Kjellin ist auch der erste elektrische Stahlschmelzofen auf den Werken der Firma Henry Disston u. Sons zu Tacony bei Philadelphia errichtet worden[9]). Der Ofen ist von E. Colby erbaut, gestattet genaue Kontrolle der Temperatur, gleichmäßiges Erhitzen der ganzen Charge und schließt das Eindringen fremder Körper, wie Kohlenstaub, in den Stahl völlig aus. Der gewonnene Stahl kommt dem besten Tiegelstahl an Güte gleich und die Schmelzkosten betragen 12 bis 16 M. pro Tonne, werden sich jedoch bei Öfen mit größerem Fassungsraum von 3 bis 6 t wesentlich verringern.

Im Anschluß an den Kjellinofen sind eine Anzahl weiterer Transformatoröfen gebaut, von denen diejenigen von Frick[10]), von A. Hiorth[11]) und der Röchlingschen Eisen- und Stahlwerke[12]) genannt sein mögen.

---

[1]) L'Electrométallurgie des Fontes, Fers et Aciers, Paris 1906, bei Dunod u. Pinat. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 131 (1904). — [3]) Ibid. 20, 104 (1906); Engineering 81, 525 (1906). — [4]) Berg- und Hüttenm. Rundschau 2, 273 (1906). — [5]) Iron and Coal Trades Review 72, 1407 (1906); Engineering 81, 525 (1906); D. R.-P. 175815 v. 3. Januar 1905. — [6]) Stahl und Eisen 26, 1456 (1906). — [7]) Electr. world 48, 1140 (1906); Österreich. Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Maschinenbau 1907, S. 18. — [8]) Metallurgie 3, 509 (1906). — [9]) The Iron Age 77, 1811 (1906). — [10]) D. R.-P. 173247. — [11]) Teknisk Ugeblad 53, 252 (1906). — [12]) Belgisches Patent 192272.

Um den Verbrauch an Elektroden zu verringern, bedeckt M. Ruthenburg[1]) das geschmolzene Bad mit einer Schicht eines untätigen Stoffes, z. B. Bauxit, und trägt darüber fein verteilten Koks ein. Ähnlich dem Ruthenburgschen Ofen soll derjenige von D. Galbraith und W. Steuart[2]) zur Verarbeitung pulverförmiger Erze dienen. Ein Versuchsofen ist auf dem Werke der Brush Electric Co. aufgestellt und verarbeitet den eisenhaltigen Sand an der Küste von Neuseeland. Ein neues Verfahren, um elektrischen Lichtbogenöfen mit geschlossenem Schmelzraum das Schmelzgut zuzuführen, rührt von der Société Anonyme de Métallurgie Electrothermique in Paris[3]) her und besteht darin, daß das Schmelzgut in dünner Schicht dem Schmelzherde zugeführt wird.

Es ist noch zu erwähnen, daß J. Kershaw[4]) und Thibeau[5]) eine allgemeine Übersicht über die elektrische Eisengewinnung gegeben haben, und daß C. Otto[6]) die elektrische Eisen- und Stahlerzeugung mit der thermischen direkten Eisengewinnung vergleicht, wobei er zu dem Schluß kommt, daß zur Reduktion von Eisenerzen der elektrische Ofen in seiner jetzigen Form versagt und die elektrischen Verfahren daher nur in einzelnen Ländern Bedeutung erlangen werden. Zu einem ähnlichen Urteil gelangt J. Izart[7]), nach welchem die elektrische Gußeisenerzeugung nur Aussicht auf Verwendung in den Ländern hat, wo zwar Erz, aber kein Brennstoff in genügender Menge zu erhalten ist.

Für die Herstellung von Elektrolyteisen kommen nach A. Ryss und Bogomolny[8]) nur Neutralsalze, Doppelsalze und komplexe Verbindungen des Eisens in Betracht und läßt sich aus derartigen Salzlösungen ein homogener Niederschlag bis zu einer gewissen Dicke erzielen. Über die magnetischen Eigenschaften von Elektrolyteisen berichten C. Burgers und A. Taylor[9]), wonach es noch nicht sicher ist, daß die große Härte des Elektrolyteisens von seinem Wasserstoffgehalt abhängig ist.

Hochofenkonstruktionen.

Der jährlich steigende Verbrauch an Eisen macht besonders in der deutschen und amerikanischen Eisenindustrie eine rege Erweiterungstätigkeit geltend, die sich durch den Bau neuer Hochöfen kundgibt. Nachdem der Versuch, ein Eisenwerk nicht an

---

[1]) Amer. Patent 815221 v. 13. März 1906. — [2]) D. R.-P. 166160 v. 18. November 1903; Amer. Patent 779844 u. 796312. — [3]) D. R.-P. 166562. — [4]) The Iron Trade Review 39, 21 (1906). — [5]) Revue univers. v. August 1906, p. 206—222. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 562 (1906); Chem.-Ztg. 30, 882 (1906). — [7]) L'Electricien 32, 190 (1906). — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 697 (1906). — [9]) Vortrag auf der 23. Jahresversammlung des American Institute of Electrical Engineers v. 28. bis 31. Mai 1906.

das Kohlenlager, sondern an die See zu legen, in Kratzwieck bei Stettin gelungen ist, ist das Hochofenwerk in Lübeck in Bau gekommen und auch in Emden soll von der Hohenzollernhütte, A.-G., ein solches errichtet werden [1]). Ferner baut die Firma de Wendel in Hayingen zwei neue Hochöfen, und auch die Rombacher Hüttenwerke haben die Errichtung zweier Hochöfen nach amerikanischem System begonnen [2]). Die größten Erweiterungen nehmen die amerikanischen Werke vor. Die Carnegie Steel Co. baut zwei neue Hochöfen von je 600 t Leistungsfähigkeit pro Tag, die Shenango Furnace Co. in Pittsburg errichtet vier Hochöfen von je 500 t täglicher Leistung [3]) und die U. S. Steel Corporation plant den Bau von 16 Hochöfen [4]). Diese Hochöfen werden 27,432 m hoch bei 6,553 m Kohlensackweite; jeder Ofen erhält vier Winderhitzer von 30,48 m Höhe und 6,706 m Durchmesser und kann pro Tag 450 t Roheisen erzeugen. Die neue Hochofenanlage der Parkgate Eisen- und Stahlwerke in Sheffield [5]) besitzt zwei gleich große Hochöfen mit einer Gesamthöhe von 21,336 m, die im Kohlensack 5,638 m, im Gestell 3,352 m und an der Gicht 3,886 m Durchmesser haben. Die Rast wird mit Hilfe einer von A. Sallin herstammenden Anordnung gekühlt, die darin besteht, daß auf dem 1,27 cm starken Blechmantel der Rast zwei offene Rinnen von 3,81 cm Weite und 15,24 cm Tiefe spiralförmig mit einer Neigung von 1:24 aufgenietet werden, durch welche das Kühlwasser seinen Weg nimmt.

Über neuere Hochofenprofile berichtet O. Simmersbach [6]), und J. Lefler [7]) gibt bekannt, daß nach Erfahrungen an zwei gleichen schwedischen Holzkohlenhochöfen mit engem und weitem Gestell zu Langshytta sich ein Unterschied nur insofern bemerkbar machte, als der Hochofen mit weitem Gestell weniger unter dem Hängen der Gichte und unreinem Ofengang zu leiden hatte, weshalb ein gleichmäßiges und für den Bessemerprozeß geeignetes Roheisen erzielt wurde. Sehr gute Ergebnisse hat die Firma E. Susewind u. Co. in Sayn [8]) mit der Anwendung eines sauren Steines an Stelle der sonst allgemein üblichen basischen Zustellung des Hochofenbodens erzielt. B. Osann [9]) berichtet über die grundlegenden Werte für die Berechnung des Hochofenprofils und J. Richards [10]) veröffentlichte metallurgische Berechnungen über die Charge und Bilanz der Gebläseöfen.

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 234 (1906). — [2]) Chem.-Ztg. 30, 943 (1906). — [3]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 240 (1906). — [4]) Stahl u. Eisen 26, 692 (1906); Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 22 (1906). — [5]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 143 (1906); The Iron and Coal Trades Review vom 29. September 1905. — [6]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 249 (1906). — [7]) Bihang till Jernkontorets Annaler 1906, p. 333. — [8]) Stahl u. Eisen 26, 1191 (1906). — [9]) Ibid., S. 441—451. — [10]) Electrochemical and Metallurgical Industry 4, 129 u. 180 (1906).

Hochofenbetrieb.

Bei der Herstellung von Holzkohlenroheisen in Amerika, vornehmlich im Michigan- und Alabamadistrikt, wird nach C. Falkman[1]) der Wind nicht über 450° erhitzt und die abziehenden Gichtgase verwendet man zur Dampfkesselfeuerung und für die Winderhitzer. Der Kohlenverbrauch beträgt wie in Schweden etwa 800 kg pro 1 t Eisen, und letzteres enthält nur 0,018 Proz. Schwefel, woher sich seine Überlegenheit über das Koksroheisen ergibt.

Bezüglich der Begichtung der Hochöfen sind wieder Neuerungen zu verzeichnen. Über bewährte Begichtungsanlagen berichtet zunächst O. Simmersbach[2]). Zur Vermeidung einer großen Sturzhöhe für die Beschickung will E. Osten[3]) das Fördergefäß nicht wie bisher auf den Rand der Gichtöffnung aufsetzen, sondern in dieselbe hinein versenken. L. Geuze[4]) hat zu demselben Zwecke eine Vorrichtung konstruiert, die zugleich eine zentrale Abführung der Gichtgase ermöglicht. — Die Hochofenrastkühlung auf den Sloss-Sheffild-Eisen- und Stahlwerken, die von Shannon konstruiert ist[5]), bietet gegenüber anderen Rastkühlungen den Vorteil einer gleichmäßigen Kühlung. Sie besteht aus einem System vertikaler Kühlrohre, die in U-Form in 50 gußeiserne Platten von solcher Länge gegossen sind, daß sie die gesamte Rast umfassen. — Die Zerstörung der kupfernen Hochofenformen, die sowohl durch das herabtropfende Eisen als durch Legierung mit dem aus dem Möller stammenden Zink veranlaßt wird, geht bei Formen mit breiter Schnauze schneller vor sich, da diese die Luft direkt nach oben entweichen lassen, so daß mehr Eisen über die Formen fließt[6]).

Als vorzügliches Mittel gegen Roheisendurchbrüche im Gestell hat sich nach O. Simmersbach[7]) der Knüppelpanzer eingeführt, ebenso wie die Stichlochstopfmaschine von Dango und Dienenthal. Zur Erleichterung des Hochofenbetriebes hat ferner das Sauerstoffverfahren von E. Menne zur Entfernung der Hochofenansätze beigetragen, dessen praktische Anwendung C. v. Schwarz[8]) bespricht. Über Entphosphorung des Eisens berichtet E. Richarme[9]). Nach G. Hofer[10]) soll die Roheisendarstellung so geführt werden, daß das Erz unmittelbar durch Kohlenoxyd reduziert wird, das in einem zweiten Ofen beim Schmelzen des reduzierten Metalles

---

[1]) Teknisk Tidskrift 36, 103 (1906). — [2]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 214 (1906). Eine Beschreibung moderner Hochofenbegichtungsanlagen bringt Stahl u. Eisen 26, 1303 (1906). — [3]) D. R.-P. 172908 v. 20. Jan. 1905. — [4]) D. R.-P. 168738 v. 25. Dez. 1904. — [5]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 130 (1906). — [6]) Ibid., S. 105 (1906). — [7]) Ibid., S. 252 (1906). — [8]) Chem.-Ztg. 30, 514 (1906). — [9]) Bull. Soc. Ind. minérale 5, 83 (1906). — [10]) Gießerei-Ztg. 3, 289 (1906).

gewonnen wird. Zur Verringerung der Kohlenmenge im Hochofen selbst verwendet E. Grönwall[1]) die im Hochofen gebildeten, an Kohlenoxyd reichen Gase, die zunächst auf 1100 bis 1500° C erhitzt werden, dann eine Kohlenschicht passieren und hierdurch von Kohlensäure befreit unter Druck in den Hochofen geleitet werden.

Über die Windverluste beim Betriebe von Hochöfen berichtet O. Jaschke[2]), der aus der Stickstoffmenge in den Gichtgasen bei einem durchgerechneten Beispiel einen Windverlust von 42,8 Proz. feststellte. Die Frage der Windtrocknung ist im Berichtsjahre mehrfach erörtert worden. Ausführlich unter Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse berichtet B. Osann[3]) hierüber, der zunächst die neueren Ergebnisse des Gayleyschen Verfahrens auf den Isabellahochöfen in Pittsburg und daran anschließend den Steinhartschen Kühlapparat für Hochofengebläsewind bespricht. Hierauf folgen Berechnungen, aus denen hervorgeht, daß die Windtrocknung nach Gayley für deutsche Verhältnisse unrentabel ist, weshalb Osann Vorschläge zur Umgestaltung des Verfahrens macht. Ebenfalls an der Hand eines reichen statistischen Materials bespricht E. Campbell[4]) die Windtrocknung und kommt zu dem Schluß, daß der Vorteil bei Anwendung von getrocknetem Winde hauptsächlich darin besteht, daß der Hochofengang große Gleichmäßigkeit zeige. Es sei noch erwähnt, daß sich J. Elsner[5]) und die Maschinenbauanstalt Humboldt bei Köln[6]) Verfahren zur Trocknung des Gebläsewindes haben patentieren lassen.

Produkte des Hochofens.

Roheisen. Die Beobachtungen der Volumenänderungen beim Erstarren und Abkühlen von Roheisen geben dem Praktiker ein rasches Mittel zur Kontrolle seiner Mischungen. Denn nach Th. Turner[7]) findet bei weißem Roheisen keine plötzliche Volumenvermehrung während der Abkühlung statt, phosphorfreies graues Roheisen weist dagegen zwei, und phosphorhaltiges graues Roheisen sogar drei Haltepunkte in der Abkühlungskurve auf. W. Heyn[8]) bestätigt, daß durch Zusatz von Stahlabfällen zum Gußeisen nach dem Vorschlage von Moldenke ein verhältnismäßig reines Gußeisen erzielt wird, und C. Henning[9]) erzielt ein dichte Güsse lieferndes Roheisen durch Mischen desselben mit flüssigem Stahl. Zum Reinigen und Frischen von Roheisen verwendet C. Schiel[10])

[1]) Norw. Pat. 15 746 v. 21. Aug. 1906. — [2]) Iron Age 77, 1692 (1906). — [3]) Stahl u. Eisen 26, 784 u. 844 (1906). — [4]) Transact. Amer. Inst. Mining Eng. v. Jan. 1906, p. 25—50. — [5]) D. R.-P. 175 812 v. 21. Nov. 1905. — [6]) D. R.-P. 180 073 v. 22. Nov. 1905. — [7]) Metallurgie 3, 317 (1906). — [8]) Gießerei-Ztg. 3, 208 (1906). — [9]) D. R.-P. 179 739 v. 18. Nov. 1904. — [10]) D. R.-P. 174 777 v. 14. Febr. 1903.

einen drehbaren Behälter, in dem das Roheisenbad der Fliehkraft und der Einwirkung von Gasströmen ausgesetzt wird, die gegen die Oberfläche des Schmelzgutes gerichtet sind.

Neuere Roheisenmischer sind von der Kölnischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft[1]) und der Benrather Maschinenfabrik konstruiert worden[2]).

Schlacke. Das Gesamtgewicht der jährlich bei der Erzeugung von Eisen, Blei, Kupfer, Nickel und anderen Metallen fallenden Schlacken übersteigt 100 Millionen Tonnen. Schon aus diesem Grunde ist es nach Th. Turner[3]) eine wirtschaftliche Aufgabe, die Verwendung dieses Abfallproduktes zu erweitern. Für industrielle Zwecke als Schottermaterial, für Bauzwecke usw. sind nur die Schlacken mit rund 40 Proz. SiO_2, 40 Proz. CaO und 20 Proz. Al_2O_3 geeignet. Über die Abkühlungsverhältnisse der Schlacken gaben Versuche Aufschluß, die auf den Hickmanshochöfen zu Spring Vale, Bilston, mit sechs Tonnen Hochofenschlacke vorgenommen wurden. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Schlacken nicht als eutektische Gemenge mit einem Übermaß von einigen anderen Bestandteilen angesehen werden können. Aus seinen früheren Untersuchungen[4]) zieht C. Boudouard[5]) den Schluß, daß die direkte Beobachtung des Schmelzpunktes der Schlacken keiner allgemeinen Anwendung fähig sei.

Über die Reduktion der Schlacken durch Kohlenoxyd und Wasser berichtet G. Kassel[6]), und G. Hofer[7]) gibt ein Verfahren an, nach welchem auf einem sich drehenden Streuteller durch Zentrifugalkraft unter Zuführung von Verbrennungsluft flüssige Hochofenschlacke zerstäubt wird.

Die Verwendung der Hochofenschlacke für die Zementfabrikation und die Eigenschaften dieser Zemente bespricht B. Blount[8]).

Gichtgas. Die Reinigung der Hochofengase für ihre Verwendung im Stahlwerksbetriebe, in Motoren usw. ist eine unbedingte Notwendigkeit. Allerdings sind die Kosten für eine gründliche Reinigung des Gases sehr hoch und betragen nach Scott[9]) 1100 £ pro Jahr für 7500 cbm Gase per Stunde. Aus diesem Grunde ist die Reinigung der Gichtgase für Öfen und Kessel zu kostspielig und muß auf das in Maschinen zu verwendende Gas beschränkt bleiben. Aus einem anderen Grunde hält Meyjes[10]) die gründliche Reinigung der Hochofengase für Cowper-Apparate für unzweckmäßig, da sich herausgestellt hat, daß der Staubgehalt für diese Apparate

[1]) D. R.-P. 174778 v. 24. Febr. 1905; Stahl u. Eisen 26, 1234 (1906). — [2]) D. R.-P. 179567 v. 19. Jan. 1906. — [3]) Stahl u. Eisen 26, 172 (1906). — [4]) Rev. génér. Chim. pure et appliq. 1906, p. 137. — [5]) Vgl. dieses Jahrb. XV, S. 315 (1905). — [6]) Stahl u. Eisen 26, 1322 (1906). — [7]) Gießerei-Ztg. 3, 559 (1906). — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 1020 (1906). — [9]) Deutsche Bergwerksztg. v. 29. Jan. 1907. — [10]) Stahl u. Eisen 26, 27 (1906).

nicht unter 0,5 g pro Cubikmeter zu sinken braucht. Überhaupt muß die Reinigung des Gichtgases dem jeweiligen Bedürfnis angepaßt werden, und daher schreibt sich die große Anzahl verschiedener Reinigungssysteme. Für eine bis zu 0,5 g per Cubikmeter gehende Reinigung eignen sich einfache Wäscher, die nebenher noch die Gase kühlen, während eine gründliche Reinigung bis auf 0,02 g per Cubikmeter sich nur durch Zentrifugieren mit Theisenwäscher oder Ventilatoren mit Wassereinspritzung erreichen läßt. Genaue Angaben über die Hochofengase der Anlage zu Ardeer macht Gillespie[1]). Die vier Hochöfen dieser Anlage liefern das nötige Gas für den Betrieb des ganzen Werkes, nachdem das Gas von Teer und Staub in besonderen Teerscheidern gereinigt, abgekühlt und von Exhaustoren in die Wäscher gedrückt ist. Das gereinigte Gas gibt 1505 Kal. und besteht aus 7,4 Proz. CO_2, 0,6 Proz. O, 29,7 Proz. CO, 7,9 Proz. H und 2,3 Proz. Methan, wobei der Rest als Stickstoff zu betrachten ist. Neuere Apparate zur Reinigung der Hochofengase sind von P. Kestner[2]), L. Schwarz u. Co.[3]), vom Eicher Hüttenverein Metz u. Co.[4]), von J. Elsner[5]), von G. Mower und W. Basset[6]) u. a. bekannt gegeben worden.

Ausführliche Angaben über die Verwendung des Hochofengases in Großgasmaschinen in deutschen Hüttenbetrieben macht Reinhardt[7]), und Bonte[8]) berichtet über konstruktive Einzelheiten neuerer Gasmaschinen, besonders der Viertaktmaschinen. In Amerika ist man später als in Europa dazu übergegangen, Hochofengase in Gasmaschinen auszunutzen, doch sind jetzt auf den Werken der Lackawanna Steel Co., der U. S. Steel Corporation, den Illinois Steel Co. u. a. Großgasmaschinen mit Hochofengas als Triebkraft in Betrieb. Nach P. Thomson liefert ein Hochofen von 1 t Leistung pro Stunde in einer Gasmaschine mit 25 Proz. Effekt 468 PS, nachdem der Eigenbedarf des Hochofens an Gas in Abzug gebracht ist[9]).

Flußeisen- und Offenherdprozeß.

Auf dem 6. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie berichtete H. Wedding[10]) über die Fortschritte in der Darstellung des Flußeisens und führte aus, daß das Siemens-Martinverfahren alle übrigen Methoden der Flußeisenerzeugung überflügelt hat. Die Vorteile des basischen Verfahrens bestehen hauptsächlich darin,

---

[1]) Journ. Gaslight 96, 752 (1906). — [2]) Engl. Pat. 9548 u. 9549 v. 5. Mai 1905. — [3]) D. R.-P. 174176 v. 2. Febr. 1904. — [4]) D. R.-P. 176452 v. 2. März 1904. — [5]) D. R.-P. 169817 v. 28. Juni 1904. — [6]) Engl. Pat. 14869 A v. 13. Febr. 1905. — [7]) Stahl u. Eisen 26, 905 u. 971 (1906). — [8]) Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure v. 11. August 1906, S. 1249. — [9]) Teknisk Tidskrift vom 27. Okt. 1906. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 756 (1906).

daß unreine Erze und Brennstoffe zur Herstellung des nötigen Roheisens verwendet werden können, während für die sauren Stahlprozesse Erze und Heizmaterialien sorgfältig ausgewählt werden müssen, da ihr Gehalt an Schwefel und Phosphor im Stahl verbleibt. Aus diesem Grunde dürften auch nach B. Talbot[1]) die sauren Verfahren immer mehr verdrängt werden, woran selbst durchgreifende Änderungen des Bessemerofens kaum etwas ändern können. Besonders wird dies durch die neueren basischen Prozesse geschehen, die danach streben, die Frischzeit des Roheisens im Martinofen abzukürzen (Monell-Verfahren, Bertrand-Thiel-Verfahren, Verfahren von Talbot und Surczycki[2]). Als einen weiteren Vorzug des basischen Verfahrens hebt W. Schmidhammer[3]) die große Anpassungsfähigkeit hervor, weshalb je nach den örtlichen Verhältnissen und den erreichbaren Rohmaterialien in der verschiedensten Weise gearbeitet werden kann.

W. Galbraith[4]) empfiehlt das Duplexverfahren und gibt an, daß eine Anlage, die etwa 300 t in der Woche zu liefern hätte, zwei kleine sauer zugestellte Bessemerbirnen, zwei kleine basische Birnen und einen Martinofen von etwa 12 t Fassungsraum besitzen muß. Nachdem im Bessemerkonverter das Roheisen seinen Siliciumgehalt von 2 Proz. auf 0,3 bis 0,2 Proz., und seinen Kohlenstoffgehalt bis auf 2 bis 2,5 Proz. verloren hat, wird das so vorgefrischte Eisen im basischen Konverter von Phosphor befreit, um schließlich im Martinofen mit den erforderlichen Zusätzen und in Berührung mit saurer Schlacke auf hochwertigen Stahl verarbeitet zu werden.

Ähnlich dem Duplexverfahren ist dasjenige von B. Sjövall[5]), nach welchem ebenfalls das aus dem Bessemerwerke kommende Metall zunächst von Phosphor befreit wird. Dies geschieht jedoch im basischen Martinofen und findet dann die Rückkohlung des Metalles im neutralen oder sauren Herdofen statt. Von neueren Verfahren seien diejenigen der Firma David Colville u. Sons in Motherwell[6]) und von Bonnand-Verdie erwähnt. Von letzterem Verfahren berichtet W. Schmidhammer[7]), daß die Reinigung des Bades in zwei Phasen vorgenommen wird, indem zuerst durch kalkreiche, mit Hilfe von Flußspat flüssig gehaltene Schlacke die Entschwefelung und dann nach Entfernung dieser Schlacke die Entphosphorung in bekannter Weise vorgenommen wird.

Die Konstruktion amerikanischer Herdofenstahlwerke beschreibt O. Simmersbach[8]) nach einem Bericht von A. Williams. Nach

---

[1]) Deutsche Bergwerksztg. v. 20. März 1907. — [2]) Gießerei-Ztg. 3, 257 (1906). — [3]) Stahl u. Eisen 26, 1247 (1906). — [4]) The Iron and Coal Trades Review 72, 790 (1906). — [5]) Schwed. Pat. 21137 v. 27. Januar 1905. — [6]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 64 (1906). — [7]) Stahl u. Eisen 26, 1247 (1906). — [8]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 93 (1906).

statistischen Angaben über die Herdabmessungen und der Verhältnisse zwischen Herdoberfläche und Einsatz wird erwähnt, daß die Stellung der Wärmespeicher bei neueren Herdöfen jetzt ebenfalls unter der Beschickungsplattform angeordnet ist. Im Pittsburger Revier werden die Öfen vielfach mit Naturgas betrieben. So wird z. B. auf dem Carnegie-Herdofenstahlwerk Nr. 3 das Gas durch ein sechszölliges Zuführrohr nach jedem der 50 Tonnenöfen hingeleitet; das Rohr zweigt sich an beiden Enden des Herdes ab und teilt sich in zwei vierzöllige Rohre, welche an jeder Seite der Kanäle zu den Brennern niedergehen, die sich dicht am Boden der Kanäle befinden. Einige Herdöfen werden auch mit Koksofengas geheizt, gewöhnlich aber wird Generatorgas, das in manchen Fällen durch Ölzusatz angereichert wird, verwendet. Einen neuen Martinofen, System Defays, beschreibt G. Hofer [1]), und Geilenkirchen [2]) erwähnt, daß der von H. Eckardt in Berlin konstruierte Martinofen sich besonders für kleine Chargen von 500 bis 5000 kg eignet und vielfach zum Schmelzen von schmiedbarem Eisen in Eisengießereien Verwendung findet.

Eine neue Beschickungsvorrichtung für Martinöfen und Blockwärmöfen mit senkrecht verstellbarem und im Kreise schwenkbaren Schwengel haben Gebrüder Scholten in Duisburg [3]) konstruiert, und B. Gessner [4]) hat, um die Gewichte zur Stabilisierung der Katze zu vermeiden, den Schwengel an einer Kranbrücke dreh- und hebbar angeordnet.

Untersuchungen über das Verhalten von C, Si, Mn, S, P und Ni beim sauren Martinofen haben Deslandes [5]) und A. Thomas [6]) angestellt. Letzterer machte seine Beobachtungen an einem Talbotofen von 160 t Einsatz und fand, daß der gebundene Kohlenstoff schon während der Schmelzperiode durch den Einfluß der oxydierenden Flamme verringert wird, während bei graphitreichem Eisen nie mehr als 10 Proz. vom Gesamtkohlenstoff während des Schmelzens entfernt werden.

Aluminium.

Im Jahre 1906 wurden 14500 t Aluminium hergestellt zum durchschnittlichen Preise von 3,50 M. pro Kilogramm [7]). Dieser hohe Preis wurde durch Streik in den französischen Fabriken und durch den vermehrten Konsum besonders in der Automobilindustrie,

---

[1]) Gießerei-Ztg. 3, 358 (1906). — [2]) Stahl u. Eisen 27, 19 (1907). — [3]) D. R.-P. 171366 vom 6. Dez. 1904. — [4]) D. R.-P. 170111 vom 2. Nov. 1904. — [5]) Rev. de Métallurgie 3, 321 (1906). — [6]) Vortrag in der Sitzung des Iron and Steel Institute v. 23. bis 25. Juli 1906. — [7]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 1907, S 16.

der elektrischen Industrie, der Bronzefabrikation usw. veranlaßt[1]). Von großer Bedeutung für die Aluminiumindustrie der Vereinigten Staaten war die am 2. April 1906 erfolgte Löschung des am 2. April 1889 an C. Hall erteilten Patentes, durch welches bis dahin die Verwendung eines aus Kryolith als Lösungsmittel für Bauxit bestehenden Elektrolyten geschützt wurde[2]). Zwar besitzt die Pittsburg-Reduktion Co., die unter voller Ausnutzung ihrer Anlagen am Niagara, an den Shawiniganfällen und in Massena 4200 t Aluminium jährlich produzieren kann[3]), noch das erst 1909 erlöschende Bradley-Patent, doch dürfte durch das Erlöschen des Hall-Patentes das Monopol der genannten Gesellschaft zu Ende kommen. Die Folge hiervon wird vermutlich neben der Errichtung von neuen Fabriken das Fallen des Aluminiumpreises sein.

Einige neuere Verfahren der Aluminiumgewinnung beschreibt L. Jumau[4]), und sei hier nur der Anregungen von E. Viel[5]) gedacht, der die unmittelbare Reduktion der Tonerde durch Kohle auf elektrochemischem Wege erreichen will. — Nach dem Hallschen Verfahren wird das aus Kryolith und Tonerde bestehende Bad während des Reduktionsprozesses an Tonerde ärmer, so daß diese periodisch ersetzt werden muß. Zur Erkennung dieses Zeitpunktes schaltet man nach C. Chandler[6]) eine 20 Volt-Lampe zwischen Anode und Kathode, durch die kein Strom geht und die daher nicht leuchtet, solange Tonerde in ausreichender Menge im Schmelzbade vorhanden ist.

Blei.

Die Weltproduktion an Blei betrug 996 300 metrische Tonnen im Jahre 1906 und ist demnach gegen das Vorjahr nur unerheblich gestiegen[7]). An der Spitze der Blei erzeugenden Länder stehen die Vereinigten Staaten von Nordamerika mit 330 500 t, dann folgt Spanien mit 180 900 t und an dritter Stelle Deutschland mit 150 741 t[8]). Gegen das Vorjahr ist die deutsche Produktion um 1900 t, also um 1,24 Proz. gesunken. Die Schuld an dem Rückgange des deutschen Bleihüttenwesens, die der frühere Leiter der Victor-Friedrichshütte im Harz, F. Havard[9]), dem Verhalten der staatlichen Hüttenwerke zuschreibt, muß auf anderer Seite gesucht und dürfte zum Teil auf die Erznot zurückgeführt werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. **30**, 1153 (1906). — [2]) Journ. Franklin Inst. 1906, p. 383. — [3]) Eng. and Mining Journ. **81**, 862 (1906). — [4]) La Rev. électrique **5**, 375 (1906). — [5]) Ibid., S. 187 (1906). — [6]) Vortrag in der Herbstversammlung der American Electrochemical Society am 8. Oktober 1906. — [7]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 1907, S. 3. — [8]) Glückauf **43**, 410 (1907); Deutsche Bergwerksztg. v. 28. März 1907. — [9]) Eng. and Mining Journ. **82**, 337 (1906).

Der größte deutsche Produzent ist wieder das Königl. Hüttenamt Friedrichshütte bei Tarnowitz mit 29813 t, dann folgen die Blei- und Silberhütte Braubach und die Stollberger Gesellschaft [1]). Infolge der geringen Produktionszunahme zeigte sich 1906 eine stetige Steigerung der Bleipreise, die von 17 £ im Januar bis auf 20,5 £ im Dezember erhöht wurden [2]).

Bei Bohrversuchen der oberschlesischen Eisenindustrie-Aktiengesellschaft stieß man im Kreise Tarnowitz auf mächtige Bleierzfelder, die abbauwürdig sind [3]). Die alten Bleierzlager bei Kladrau in Westböhmen [4]), deren Betrieb wegen Wassereinbruch vor 50 Jahren eingestellt wurde, und die Bleiglanzlager bei Prestatyn in Nord-Wales [5]) sollen wieder ausgebeutet werden. Bleiglanz findet sich an den Küsten des Lake Superior und wird von hieraus nach Niagara Falls, New York, verschifft, während die Hall Mining and Smelting Works zu Nelson Bleierze aus den Slocan und Kootenay Lakes verschmelezn [6]). Die Aufbereitung der armen Blei- und Zinkerze der Wilhelmsglückgrube, die früher nicht abbauwürdig erschienen, geschieht jetzt gewinnbringend in der 1904 fertiggestellten Anlage, deren Hauptvorteil nach H. Niedner [7]) darin besteht, daß sämtliche Zwischenprodukte der Wäsche aus dem Hauptsystem ausgeschaltet sind.

Von den Verfahren zur Verarbeitung des Bleiglanzes bespricht W. Maynard Hutchings [8]) zunächst den Carmichael-Bradford-prozeß und weist erneut darauf hin, daß zur Erreichung der Entschwefelung des Bleiglanzes mit Gips eine gewisse Menge Kieselsäure in der Beschickung vorhanden sein müsse, die zur vollständigen Verschlackung des Materials genügt. Zur Beschleunigung der Röstung in langen Röstöfen haben sich Zuschläge von Eisenerzen bewährt. Beim Huntington-Heberlein-Verfahren, dessen Ausführung in Schlesien Ahrens [9]) beschreibt, wirken die Zusätze von Kalk (Eisenoxyd oder Manganoxyd verhalten sich ähnlich) als Kontaktsubstanz, und spricht nach Th. Huntington und F. Heberlein [10]) die Tatsache, daß Fe_2O_3 ebenso wie CaO wirkt gegen die Theorie der Bildung eines Calciumplumbates. Zur Verarbeitung der Montevecchioerze mit 70 Proz. Blei und 15 Proz. Schwefel nach dem genannten Verfahren sind mechanische Krählöfen in Gebrauch, aus denen das Röstgut zum Verblasen in den

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 631 (1907). — [2]) Nach der Statistik der Firma Aaron Hirsch u. Sohn in Halberstadt; Chem.-Ztg. 31, 133 (1907); Glückauf 43, 140 (1907). — [3]) Ungar. Montan-, Industrie- u. Handelszeitung 13, 5 vom 15. Febr. 1907. — [4]) Ibid., S. 6 vom 1. Januar 1907. — [5]) Chem.-Ztg. 30, 971 (1906). — [6]) Ibid., S. 791 (1906). — [7]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 165 (1907). — [8]) Eng. and Mining Journ. 83, 201 (1907). — [9]) Vortrag in der chemischen Gesellschaft zu Breslau am 11. Mai 1906. — [10]) Eng. and Mining Journ. 81, 1005 (1906); Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 54, 631 (1906).

Konverter gebracht wird, um dann mit nur 1,5 bis 2 Proz. Schwefel im Schachtofen weiter verarbeitet zu werden. Die Vorteile des Verfahrens sind demnach: schnellere Durchsatzleistung im Schachtofen, Fortfall des Steines und Verminderung des Flugstaubes sowie der Blei- und Silberverluste. Zur Entschwefelung von Bleierzen haben auch die Société Anonyme des Mines des Bormettes[1]) und A. Savelsberg[2]) Verfahren angegeben, die in einem Verblasen der Erze in Gegenwart von Schlacke oder Kalkstein beruhen.

Zu Desloge im Flat River-Distrikt, Missouri, verwendet man den Röstreaktionsprozeß für Bleierze, den W. R. Ingalls[3]) beschreibt und dabei erwähnt, daß dort als Ofen eine Kombination vom Flintshire- und Tarnowitzer Ofen im Gebrauch ist. Über die National Plant[4])- und die East Helena-Anlage[5]) der American Smelting and Refining Co. berichtet O. Pufahl und bemerkt, daß auf letzterer Anlage Freiberger Fortschaufelungsöfen und rotierende Brückneröfen zum Rösten des 20 Proz. Blei enthaltenden Erzes verwendet werden.

H. Weidmann[6]) hat die Beziehungen der Hauptbestandteile des Bleisteines, Schwefelblei und Schwefeleisen, zueinander untersucht und auf Grund der Ergebnisse ein Schmelzdiagramm entworfen, aus dem sich ergibt, daß sich stets Kristalle des einen Bestandteils und ein eutektisches Gemisch abscheiden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt K. Friedrich[7]) an der Hand der Schmelzdiagramme verschiedener Bleilegierungen und weist besonders darauf hin, daß durch die Metallographie noch manche Hüttenprozesse aufgeklärt werden dürften. F. Doeltz und C. Graumann[8]) stellten durch Versuche fest, daß die Sublimation des Bleioxyds oberhalb 700° beginnt und bei 900° proportional der Oberfläche ist. Schon bei 860° ist Bleiglanz in hohem Grade flüchtig, woraus sich die Ansätze von künstlichem Bleiglanz in den Bleischachtöfen erklären. Bleisulfat zerlegt sich erst bei 1000° und ist wenig flüchtig, weshalb seine Anwesenheit im Flugstaub auf eine nachträgliche Bildung aus Schwefelblei zurückzuführen ist. Zur Verdichtung des Hüttenrauches will K. Friedrich[9]) denselben durch Kammern nach Art der Siemensschen Wärmespeicher führen, und zwar müßten zur Kondensation zwei Anlagen hintereinander geschaltet werden, von denen die erste die Ofengase bis auf 200° abkühlt, während die zweite möglichst die Schwefelsäure kondensiert. — Über die Elektrolyse des Bleies berichtet A. Lodi-

[1]) D. R.-P. 169494 v. 11. August 1904. — [2]) D. R.-P. 171215 v. 14. Mai 1902. — [3]) Eng. and Mining Journ. 80, 1111 (1905). — [4]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 53, 419 (1905); Eng. and Mining Journ. 81, 718 (1906). — [5]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 53, 424 (1905); Eng. and Mining Journ. 81, 797 (1906). — [6]) Metallurgie 3, 661 (1906). — [7]) Ibid., S. 13, 52, 396 (1906). — [8]) Ibid., S. 406 (1906). — [9]) Ibid., S. 747 (1906).

guine[1]) und berechnet aus seinen Versuchen, daß sich die Kosten der elektrolytischen Reduktion von einer Tonne Blei auf 3,60 M. stellen werden.

Gold.

Die Goldproduktion der Welt zeigte für das Jahr 1906 eine Zunahme um mehr als 5 Mill. Pfund Sterling, was besonders der Mehrausbeute in Südafrika zuzuschreiben ist. Die Gesamtproduktion betrug 602 500 kg[2]) im Werte von 80 129 000 Pfund Sterling[3]). Die Hauptmenge Gold wurde in Südafrika gewonnen, dessen Produktion auf 6 602 000 Fine ounces (à 31,103 g) stieg, wozu hauptsächlich die Bergwerke am Witwatersrand mit einer gegen das Vorjahr um 28 Proz. höheren Gewinnung beigetragen haben[4]). In den Vereinigten Staaten wurden 4 702 235[5]) und in Australien 3 964 000 Fine ounces (à 31,103 g) produziert. Die Goldgewinnung in Deutschland belief sich auf 4202 kg im Werte von 11 727 000 M.[6]).

K. Friedrich[7]) hat die Untersuchungen von Liversidge über den Goldgehalt von Gebirgsproben und Sohlen deutscher Lagerstätten fortgesetzt und gefunden, daß im bunten Steinsalz und im Anhydrit 7 mg Gold pro Tonne enthalten sind. — Über die Gewinnung von Golderzen aus bereits bekannten Lagerstätten sind im Berichtsjahre eine große Reihe Veröffentlichungen erschienen, von denen die folgenden erwähnt seien. Die französische Société anonyme errichtet eine neue Anlage zur Verarbeitung von goldhaltigem Schlamm aus ihren Gruben im Ural[8]). A. Hofmann[9]) macht auf das schon seit alter Zeit bekannte Goldvorkommen in Kascjovic aufmerksam, dessen Erze 16,8 bis 76,4 g pro Tonne zum Teil in Verbindung mit Tellur enthalten. In Mexiko ist das 100-Stampfenwerk der Guanajuata Amalgamated Gold Mines Co. fertiggestellt worden, das die Erze aus der Jesus-Maria-Mine verarbeiten wird[10]). Ausführliche Darstellungen der Gewinnung und Verarbeitung der schon von den Phöniziern ausgebeuteten und jetzt der Società eritrea per le miniere d'oro gehörigen Goldminen von Medrizien brachte die Weltausstellung in Mailand[11]), und Maier[12]) berichtet über die Goldseifen des Amgungebietes.

---

[1]) The Electrician 57, 282 (1906). — [2]) Nach dem Bericht des New York Commercial and Financial Chronicle [Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 162 (1907)]. — [3]) Eng. and Mining Journ. 83, 2 (1907). — [4]) Nachr. f. Handel u. Industrie Nr. 26 v. 18. März 1907, S. 4. — [5]) Eng. and Mining Journ. 83, 1 (1907); Chem.-Ztg. 31, 106 (1907). Über die Goldgewinnung in Tomsk und im Yukongebiete siehe Nachr. f. Handel u. Industrie v. 8. März 1907, S. 4. — [6]) Glückauf 43, 410 (1907). — [7]) Metallurgie 3, 629 (1906). — [8]) Deutsche Bergwerksztg. v. 15. Februar 1907. — [9]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 384 (1906). — [10]) Chem.-Ztg. 31, 106 (1907). — [11]) Ibid., S. 680 (1906). — [12]) Zeitschr. f. prakt. Geologie 20, 101 (1906).

Von den neueren Lagerstätten ist zu erwähnen, daß die goldhaltigen Quarze im Kiautschougebiet zurzeit genauer auf ihre Abbauwürdigkeit untersucht werden [1]), und daß in Togo bei der Ortschaft Kpandu [2]), im Peace River-District [3]) und im Net Lake-District [4]) in Kanada neue und zum Teil ziemlich mächtige Goldablagerungen aufgefunden sind.

Durch die Einführung der Bagger haben die ursprünglichen Waschprozesse für die Goldgewinnung wieder Bedeutung erlangt, wie die Beschreibung von W. H. Shockley [5]) der Goldbaggerei im Ural erkennen läßt. Besonders erfolgreich arbeitet ein Bucyrus-Bagger am Jodellflusse, der mit Schüttelsieben ausgerüstet ist. Für die Amalgamationsprozesse sind die Untersuchungen von Th. Read [6]) von Wichtigkeit, nach denen sich zwei feste Goldamalgame mit 13 und 17,5 Atomprozenten Gold bilden können, die mit überschüssigem Quecksilber die gewöhnlichen flüssigen Amalgame ergeben. Notwendig ist durchaus die Versilberung der kupfernen Amalgamplatten, um das Kupfer gegen die zerstörende Einwirkung des Quecksilbers und das Amalgam vor der Verunreinigung durch Kupfer zu schützen. Vor versilberten Kupferplatten haben Muntzmetallplatten den Vorzug, daß das Amalgam leicht von ihrer Oberfläche zu entfernen ist. Derartige Muntzmetallplatten werden von der Bamberger-De Lamar Gold Mines Co. benutzt und sollen nach Parsons [7]) eine vierfach längere Lebensdauer als Kupferplatten besitzen.

Die größte Menge des jährlich produzierten Goldes wird durch den Cyanidprozeß gewonnen, bei dessen Anwendung auf möglichste Extraktion des Goldes mit der geringsten Menge Cyankalium gesehen wird. Diese Forderung wird dadurch besser erfüllt, daß die Erze feiner zerkleinert werden, als dies früher geschehen ist. Dies beweisen die Versuche von F. C. Brown mit Sanden vom Chinemuridistrikt und von G. Caetani und E. Burt [8]). Sehr wesentlich für die neue Zerkleinerungsmethode ist die Einführung der Rohrmühle oder Griesmühle und der Filterpresse in Südafrika, deren Vorteile R. B. Nicolson und H. J. Brett bestreiten und die Anwendung von Mahlpfannen empfehlen [9]). Auf Grund von praktischen Erfahrungen soll nach J. A. Wauchope [10]) der Goldquarz nach dem Zerstampfen in einer Griesmühle mit geringer Geschwindigkeit fein gemahlen werden. Die feine Vermahlung der Erze vom Witwatersrand ist nach G. und H. Denny [11]) des-

[1]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 3, 13 (1906). — [2]) Chem.-Ztg. 30, 708 (1906). — [3]) Ibid., S. 1020 (1906). — [4]) Chem.-Ztg. 30, 945 (1906). — [5]) Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1906, p. 611. — [6]) Metallurgie 3, 572 (1906). — [7]) Ibid., S. 673. — [8]) Transact. Amer. Inst. Min. Eng. v. Januar 1906. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 630 (1906). — [10]) Ibid., S. 1617. — [11]) Ibid., S. 629.

halb notwendig, weil das Gold im Quarz in sehr feiner Verteilung enthalten ist und daher innerhalb der gröberen Sande der Einwirkung der Cyanidlauge nicht ausgesetzt wird. Diese Ansicht ist schon auf den Meyer- und Charlton-Gruben und den New Goch-Gruben, wo die Dennyschen Verbesserungen der Feinzerkleinerung, der Behandlung in Filterpressen und der kontinuierlichen Cyanidlaugenzirkulation eingeführt wurden, durch das höhere Goldausbringen von 97 Proz. bestätigt worden [1]). An Stelle des Kreislaufs der Cyanidlauge will A. Rasche das feine Erzgut bei ruhender Laugeflüssigkeit beständig aus dem Bade schöpfen und demselben in entsprechender Verteilung wieder zuführen, wodurch eine schnellere Extraktion erzielt werden soll [2]). Zu diesem Zweck verwendet er seine endlose Fördervorrichtung, welche um den nach unten verjüngten Auslaugebehälter herum durch den Sammelraum hindurchläuft [3]).

Aus der Beschreibung des Bergbaues und Hüttenbetriebes der Waihi Gold Mining Co. auf Neuseeland durch F. N. Rhodes [4]) geht hervor, daß Plattenamalgamation und Cyanidlaugerei zur Anwendung kommen. Interessant ist die Entgoldung der Cyanidlaugen durch mit Zinkdampf beladene Luft.

Bei der Elektrolyse verdünnter Cyanidlösungen sind nach B. Neumann [5]) die Bleisuperoxydanoden von Andreoli unbrauchbar und sollen dafür Kohlenelektroden verwendet werden, die eine direkte Gewinnung von Feingold von $^{998}/_{1000}$ gestatten.

W. Magenau [6]) macht darauf aufmerksam, daß der Ersatz von Ätznatron als Neutralisationsmittel durch Kalk nicht immer möglich ist, wie dies auf der Golden Gate Mill in Mercur, die Erze aus Britisch-Kolumbien verarbeitet, festgestellt wurde. Außerdem zeigt sich bei Anwendung von Kalk noch ein besonderer Übelstand, wenn sogenanntes „adjusted“ Cyanid verwendet wird, das nach H. Durant [7]) bis 10 Proz. Natriumcarbonat enthält, wodurch Calciumcarbonat gefällt wird, das die Einwirkung der Zinkspäne bei der Goldausfällung beeinträchtigt.

Auch für die tellurhaltigen Golderze der Kalgoorlie-Gruben hat sich nach L. Diehl [8]) die feine Zerkleinerung vorteilhaft erwiesen, und man verwendet jetzt vielfach Kruppsche Naßgriesmühlen, die das Erz so weit zerkleinern, daß es durch ein 100-Maschensieb geht. Das Diehlsche Verfahren für die Tellurgold enthaltenden Erze Westaustraliens beschreibt C. Göpner [9]) und berücksichtigt besonders die Anlagen der Oroya Brownhill Gold

---

[1]) Eng. and Mining Journ. **81**, 200 (1906). — [2]) D. R.-P. 170566 v. 8. März 1904. — [3]) D. R.-P. 175883 v. 4. Dezember 1904. — [4]) Mining Magaz. **13**, 15 (1906). — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 569 (1906). — [6]) Eng. and Mining Journ. **82**, 1033 (1906). — [7]) Ibid., S. 315. — [8]) Metallurgie **2**, 231 (1905). — [9]) Ibid. **3**, 457, 555, 613 u. 656 (1906).

Mine, der Sons of Gwalia Mine und der Ivanhoe Gold Mine. Der ebenfalls mit Feinzerkleinerung neu eingerichtete Betrieb auf der Liberty Bell Mill in Telluride, Colorado, verarbeitet nach W. E. Tracy[1]) die Erze in der Pochbatterie mit schwacher Cyanidlösung, darauf folgt Amalgamation, Zerkleinerung des Sandes in Rohrmühlen und Plattenamalgamation, und schließlich werden Sande und Schlämme mit Cyankaliumlauge durch Agitation behandelt und der Mooreschen Filterpresse zugeführt. Ohne vorhergehendes Rösten, wie dies nach dem Diehl-Prozesse geschieht, können nach Angaben von G. E. Wolcott[2]) die armen Tellurgolderze vom Cripple Creek-Distrikt, Kolorado, nicht verarbeitet werden. Aus diesem Grunde verhüttet die Metals Extraction Corporation[3]) diese Erze so, daß dieselben nach dem Totrösten und Vermahlen mit Braunstein oder ähnlichen höheren Manganoxyden und Chlormagnesium versetzt und dann mit Dampf behandelt werden, wodurch das Gold als Chlorid in Lösung geht. Über die Kosten der Goldextraktion einiger westaustralischer Minen berichtet G. Göpner[4]).

Kupfer.

Die Gesamtkupfererzeugung der Welt betrug 732500 metrische Tonnen im Jahre 1906 und hat demnach gegen das Vorjahr wieder bedeutend zugenommen[5]). Der größte Teil der Mehrerzeugung fällt auf die Vereinigten Staaten mit einer Gesamtproduktion von 415040 t[6]), während Mexiko, Peru und Chile weniger als im Jahre 1905 produzierten und Rußland seine Produktionsziffer von 1904 erreichte[7]). In Deutschland stieg die Kupfergewinnung trotz der hohen Kupferpreise nur unbedeutend und betrug 32275 t gegen 31713 t im Jahre 1905, und zwar produzierte der Oberbergamtsbezirk Halle (Mansfelder Gewerkschaft) allein 20340 t mit einem durchschnittlichen Werte von 1732 M. pro Tonne[8]). Während des ganzen Jahres war der Kupfermarkt frei von spekulativen Manipulationen; die große Preissteigerung ist daher dem starken Verbrauch zuzuschreiben, der besonders in Deutschland und Amerika

---

[1]) Eng. and Mining Journ. **82**, 149 (1906). — [2]) Mining Reporter **54**, 228 (1906). — [3]) Engl. Patent 13433 v. 29. Juni 1905. — [4]) Metallurgie **3**, 381 (1906). — [5]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft u. Metallurgischen Gesellschaft Frankfurt a. M. 1907, S. 5. — [6]) Glückauf **43**, 259 (1907); Deutsche Bergwerksztg. v. 17. Februar 1907. — [7]) Man vergleiche die statistischen Angaben vom russischen Kupferbergbau Chem.-Ztg. **30**, 1279 (1906); von der Kupferindustrie Japans Ibid. **30**, 1180 (1906); von der Kupferindustrie Italiens Ibid. **30**, 417 (1906); von der Kupferindustrie in Chile Ibid. **30**, 1290 (1906); von der Kupferindustrie in Turkestan Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 339 (1907); von der Kupferindustrie in den Vereinigten Staaten, Chem.-Ztg. **31**, 195 (1907). — [8]) Glückauf **43**, 410 (1907); Deutsche Bergwerksztg. v. 28. März 1907.

gewaltig zunahm [1]). Über die Preise sei erwähnt, daß Standard am Jahresanfang 78 Pfund Sterling und gegen den Schluß 1906 bereits 97 Pfund Sterling kostete [2]).

Der wichtigste Kupfererzdistrikt Amerikas ist das sogenannte Buttefeld in der Silver Bow-Grafschaft, das nahezu ein Rechteck von 4:7 englischen Meilen bildet und nicht weniger als 10000 t Kupfer pro Monat liefert [3]). Infolge der hohen Kupferpreise wird in allen Erzdistrikten mit größter Anstrengung gearbeitet, und die Hütten vergrößern ständig ihre Betriebe. So hat die American Smelting and Refining Co. eine neue Kupferraffinerie in New Jersey mit einer jährlichen Durchsatzfähigkeit von 34000000 kg und eine Kupferkonverteranlage in Nebraska errichtet [4]) und die Canadian Copper Co. eine neue Schmelzhütte zu Copper Cliff fertiggestellt, die die nickelhaltigen Kupfererze im kanadischen Nickeldistrikt verarbeitet [5]). Infolge der Kupferhausse sollen auch die Kupferminen in Huelva in Spanien abgebaut [6]) und die Erze der Otaviminen in Deutsch-Ostafrika verhüttet werden [7]). Neue Kupfererzlager sind in der Provinz Florenz [8]), im kroatischen Küstenlande in der Nähe von Jablanica [9]), in der Bukowina [10]) und in Britisch-Ostafrika [11]) aufgefunden worden.

Zur Aufbereitung kupferhaltiger Erze vermahlt C. Witt dieselben mit Eisenspänen oder Kupfereisenspänen, wodurch kupferreiche Sande und kupferarmer Staub erzielt werden [12]). Die direkte Verarbeitung von geschwefelten Kupfererzen findet jetzt vielfach auf dem Wege des Rohschmelzens oder Pyritschmelzens statt, wie es R. Sticht [13]) an den Mount Lyell-Erzen beschreibt. Auch G. Kroupa [14]) berichtet über die Verhüttung dieser Erze auf den Werken der Mount Lyell Mining and Railway Co. und gibt an, daß Erze mit höchstens 2 Proz. Kupfer unmittelbar auf einen Stein mit 35 bis 40 Proz. Kupfer verschmolzen werden. Da sich herausgestellt hat, daß mit einer genügenden Menge kalten und gepreßten Windes größere Ofenleistungen erzielt werden, so hat man die Verwendung von heißem Wind aufgegeben. Im Gegensatz hierzu empfiehlt E. Jacobs [15]) das Kiddiesche Warmwindsystem für die Schmelzöfen, da bei Anwendung desselben bis 40 Proz.

---

[1]) Ber. d. Firma Brandeis, Goldschmidt u. Co. [Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 593 (1907)]. — [2]) Ber. d. Firma Aaron Hirsch in Halberstadt [Glückauf **43**, 139 (1907)]. — [3]) Die Kupfergruben Amerikas, Deutsche Bergwerksztg. vom 10. u. 15. Januar 1907. — [4]) Chem.-Ztg. **30**, 1020 (1906). — [5]) Ibid., S. 791. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 374 (1907). — [7]) Chem.-Ztg. **30**, 941 (1907). — [8]) Ibid., S. 888 (1906). — [9]) Ungar. Montan-, Ind.- u. Hand.-Ztg. **13**, 9, vom 1. Februar 1907. — [10]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. **2**, 148 (1906). — [11]) Deutsche Bergwerksztg. v. 1. Februar 1907. — [12]) D. R.-P. 170801 v. 13. Juli 1905. — [13]) Metallurgie **3**, 105 u. 563 (1906). — [14]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 663 (1906). — [15]) Eng. and Mining Journ. **82**, 600 (1906).

Koks gespart werden. Ohne vorherige Konzentration verschmelzt auch die Pittsburg and Montana Copper Co. direkt rohe Butteerze mit 2 bis 4 Proz. Kupfer im Gebläseofen zu einem Stein mit 28 Proz. Kupfer. Der Stein wird dann nach W. Heywood im basisch gefütterten Konverter verblasen [1]). Für manche Pyrite ist dagegen ein Konzentrationsschmelzen notwendig, wie R. C. Alabaster und F. H. Wintle [2]) von den in Ducktown verarbeiteten Erzen der Tennessee Copper Co. angeben. Zum Verschmelzen von Kupfererzen eignet sich nach A. Bromley [3]) Holz besser als Koks, und G. F. Beardsley [4]) teilt Berechnungen über die Kosten des Erzschmelzens mit.

Zum Steinschmelzen besitzt die Anaconda Copper Mining Co. auf der Washoehütte wohl den größten derartigen Schachtofen, der nach den Angaben von L. S. Austin [5]) ein Wassermantelofen mit zwei Reihen Wassermänteln von je 2,3 m Höhe ist und 88 Windformen besitzt. Dieser Ofen ist 15,5 m lang und 4,56 m breit und soll verhältnismäßig weniger Brennstoff verbrauchen als kleinere Öfen. Auch die Flammenöfen der genannten Gesellschaft, die zum Konzentrieren des Steines verwendet werden, haben große Dimensionen, nämlich 31 bis 35 m Länge und 5,8 m Breite, wozu eine Rostfläche von 10,4 qm kommt [6]). Eine Ausstoßvorrichtung von Schachtflammöfen in Verbindung mit Garherd haben Le Roy Wright Stevens und B. Timmerman [7]) konstruiert.

Da beim Verblasen von Kupferstein nur dann eine kupferarme Schlacke fällt, wenn der Stein weniger als 51 Proz. Kupfer enthält, so hat P. Röntgen [8]) durch Aufnahme der Abkühlungsdiagramme das Wesen des Steines zu ermitteln versucht und stellte fest, daß mindestens drei Verbindungen zwischen Cu_2S und FeS existieren. A. Gibb und R. C. Philip [9]) untersuchten ebenfalls die Konstitution des Steines und kommen zu einem anderen Ergebnis, indem sie in allen Kupfersteinen das Vorhandensein der Verbindung $(Cu_2S)_5FeS$ annehmen, die sie als Weißmetall bezeichnen. Über die Vorausberechnung der Konzentration des Kupfersteins beim Verschmelzen berichtet J. P. Walker [10]).

Einen verbesserten Kupferbessemerofen hat Ch. Allen [11]) konstruiert, und H. W. Hixon [12]) bespricht die Vorgänge beim Verblasen des Kupfersteins im Konverter, wo zunächst das ganze Eisen oxydiert wird. Nach Entfernung der Schlacke wird auf

[1]) Mining and Scientific Press 92, 281 (1906). — [2]) Mining Magaz. 13, 249 (1906). — [3]) Eng. and Mining Journ. 82, 837 (1906). — [4]) Ibid., p. 397. — [5]) Metallurgie 4, 27 (1907). — [6]) Ibid., S. 156. — [7]) D. R.-P. 178911 v. 12. Januar 1904. — [8]) Metallurgie 3, 479 (1906). — [9]) Transact. Amer. Inst. Mining Eng. 25, 1193 (1905). — [10]) Eng. and Mining Journ. 81, 852 (1906). — [11]) D. R.-P. 179437 v. 23. April 1905. — [12]) Eng. and Mining Journ. 82, 197 (1906).

Schwarzkupfer verblasen, was jedoch beim Kupfernickelstein nicht ausführbar ist. Sehr wichtig für den richtigen Verlauf des Verblasens ist die Ausfütterung des Konverters, was auf der Guggenheimhütte zu Aguascalientes in Mexiko mit kieseligen, Gold und Silber führenden tonigen Erzen geschieht. Unter gleichzeitigem Zuschlag von ungeröstetem und ungeschmolzenem Erz wird in Butte nach dem Verfahren von R. Baggaley, Ch. Allen und E. Lindequist[1]) geschmolzener Kupferstein mit etwa 15 Proz. Kupfer im basisch gefütterten Konverter auf einen Konzentrationsstein von 78 Proz. Kupfer verblasen. Auch E. Hamilton[2]) hat die Beobachtung gemacht, daß beim Verblasen von Kupferstein ein Zuschlag von kieselsäurereichem Material von günstigem Einfluß ist. Ausführliche Angaben über das Bessemern von Kupferstein macht F. Mayr[3]).

Aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen stellen P. und A. Weiller[4]) durch Reduktion mit Kohle und Eisen als Zuschlag metallisches Kupfer her.

Wegen der verheerenden Wirkung des Schwefeldioxyds ist die sulfatisierende Röstung der kupferhaltigen Pyrite in Huelva an freier Luft unterdrückt worden und werden diese Erze nach P. Truchot jetzt hydrometallurgisch verarbeitet, indem Schwefelsäure aus den Röstgasen gewonnen wird, die zur Auslaugung des Röstgutes dient[5]). In ähnlicher Weise werden die armen oxydischen Kupfererze in Chile verarbeitet, wie A. Gmehling[6]) berichtet, doch werden nach N. Argandona[7]) auch vielfach noch Kupferchloridlösungen erzeugt, aus denen mit Hilfe von Dampf das Kupferoxyd ausgeschieden wird.

Einen elektrischen Ofen zur direkten Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen hat sich die Compagnie du Réacteur Métallurgique[8]) patentieren lassen, und F. Peters[9]) machte vergleichende Versuche über die elektrolytische Kupferfällung in Gegenwart von Gelatine oder ähnlichen Stoffen. Auf der Sophiengrube in Miedzianka in Russisch-Polen werden die Erze nach dem Verfahren von St. v. Laszczynski[10]) geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das ausgelaugte Kupfersulfat wird nach den Angaben von W. Stoeger[11]) unter Anwendung von Bleianoden elektrolysiert, bis die Laugen nur noch 1 bis $1^1/_2$ Proz. Kupfer enthalten, die dann zum Auslaugen frischer Erze dienen.

---

[1]) Eng. and Mining Journ. 81, 574 (1906); Amer. Patent 830040 v. 1. Februar 1905. — [2]) Metallurgie 3, 820 (1906). — [3]) Das Bessemern von Kupferstein, Freiberg 1906, bei Craz u. Gerlach. — [4]) D. R.-P. 171880 v. 6. April 1905. — [5]) Rev. générale Chim. pure et appliquée 1906, p. 202. — [6]) Eng. and Mining Journ. 82, 456 (1906). — [7]) Ibid., p. 205 — [8]) D. R.-P. 171695 v. 5. Juli 1903. — [9]) Glückauf 42, 742 (1906). — [10]) Elektrotechn. Zeitschr. 27, 1146 (1906). — [11]) Metallurgie 3, 820 (1906); Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 387 (1906).

Nickel.

Die hauptsächlich aus neukaledonischen und kanadischen Erzen gewonnene Gesamtproduktion an Nickel betrug 14300 metrische Tonnen im Jahre 1906 im durchschnittlichen Werte von 3,80 M. pro 1 kg [1]). Neu-Kaledonien deckt die Hälfte des Nickelbedarfs der ganzen Welt, indem es jährlich 130000 t Nickelerz mit etwa 7000 t Metallgehalt liefert. Nach M. Dustuy [2]) befinden sich die Nickelablagerungen in einem eruptiven Serpentingestein und bestehen aus einer Verbindung von Nickelsilikat und Magnesia. Die kanadischen Nickelerze, die zuerst 1883 in der Nähe von Sudbury, Ontario, entdeckt wurden, bestehen nach Thompson [3]) aus einer Verbindung von Pyrrhotit und Kupferpyriten und werden hauptsächlich von der Canadian Copper Co. auf Kupfernickelstein verschmolzen. Infolge der größeren Leistungsfähigkeit der diesen Stein verarbeitenden Fabriken, besonders der Orford Copper Co. in Bayonne, ist die schwedische Nickelindustrie seit 20 Jahren eingegangen. Um sie zu neuer Blüte zu bringen, schlägt J. Hullegård [4]) vor, die schwedischen, 1 bis 3 Proz. Nickel enthaltenden Magnetkiese direkt auf Nickelstahl zu verarbeiten.

Um die neukaledonischen Erze auf Stein verarbeiten zu können, mischt J. Savelsberg [5]) die Erze mit Schwefel und Kohle, verbläst im Konverter und verarbeitet die gesinterte Masse im Hochofen zu Stein, der von der Allgemeinen Elektrometallurgischen Anstalt zu Papenburg auf Reinnickel verhüttet werden soll. Ausführliche Untersuchungen über die Verarbeitung des Kupfernickelsteins hat R. Hesse [6]) veröffentlicht. Er fand, daß das Verblasen von Nickelstein mit sauerstoffreichem Winde nicht mit gleichem Erfolge wie beim Kupferstein [7]) durchgeführt werden kann, weil die etwas über 1400° beginnende Reaktion $NiS + 2\,NiO = 3\,Ni + SO_2$ nicht quantitativ verläuft, weil sich ferner Nickel mit Schwefelnickel und Nickeloxydul legiert, daher das Metall nicht zur Abscheidung gelangt, und weil endlich um so mehr Nickel oxydiert wird, je mehr sich die Schmelze mit Nickel anreichert. Zur Entschweflung von nickelhaltigen Steinen eignet sich nach A. C. de Jongh [8]) das für geschwefelte Bleierze in Gebrauch gekommene Huntington-Heberlein-Verfahren [9]) der Kalkröstung.

---

[1]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft u. Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 1907, S. 18. — [2]) Vortrag in der Société de l'Industrie Minérale [Chem.-Ztg. 31, 22 (1907)]. — [3]) Eng. and Mining Journ. 82, 3 (1906). — [4]) Teknisk Tidskrift 36, 127 (1906); Glückauf 42, 1628 (1906). — [5]) D. R.-P. 172128 v. 21. Januar 1905. — [6]) Metallurgie 3, 287, 375 (1906). — [7]) Brandt, Das Verblasen von Kupferstein [Metallurgie 2, 311, 331, 345 (1905)]. — [8]) Eng. and Mining Journ. 81, 793 (1906). — [9]) Vgl. dieses Jahrbuch, S. 567.

Im allgemeinen haben diese trockenen Prozesse geringe praktische Bedeutung, und man sucht die hydrometallurgischen Arbeitsverfahren zu vervollkommnen. Hierher gehören das Verfahren von W. M. Johnson[1]), der den gepulverten Stein mit verdünnter Salzsäure behandelt und aus der Lösung das Nickel elektrolytisch fällt, das Verfahren von Mac Ivor und M. Fradd[2]), nach welchem der gemahlene Stein unter Druck mit Magnesiumchloridlösung behandelt und das ausgelaugte Nickelchlorid der Elektrolyse unterworfen wird, und das sehr komplizierte Verfahren der Orford Copper Co. in Bayonne, das W. Hullegård[3]) beschreibt.

Zur Verschiffung nach Clydach in Wales gelangt ein aus Sudbury-Erzen hergestellter und etwa 40 Proz. Nickel enthaltender Konzentrationsstein, der von der Mond Nickel Co. auf Nickel mit 99,4 bis 99,8 Proz. Feingehalt raffiniert wird. Die Raffinierung geschieht nach dem Mondschen Nickelcarbonylverfahren, das dadurch von C. Langer eine Verbesserung erfahren hat, daß die Verflüchtigung des Nickelcarbonyls in besonderen Öfen mit gleichbleibender Temperatur vorgenommen wird[4]).

Es ist noch zu erwähnen, daß C. Lehmer[5]) sulfidische Nickelerze oder Zwischenprodukte im elektrischen Héroult-Ofen mit basischem Futter auf kohlenstoffhaltiges Nickel verschmelzen will.

Platinmetalle.

Rußlands Platinerzeugung betrug im Berichtsjahre 5540 kg und hat demnach gegen 1905 um 300 kg zugenommen[6]). Das Metall hat eine weitere Preissteigerung erfahren, und zwar kostete Anfang 1906 1 kg rund 2900 M., um auf 5000 M. beim Jahresschluß zu steigen[7]). Der Grund für die ungewöhnliche Preissteigerung beruht einerseits auf dem zunehmenden Verbrauch und ist andererseits darin zu suchen, daß die russischen Minen durch Raubbau minderwertig geworden sind und weniger ergiebige Strecken in Bearbeitung genommen werden müssen[8]). Ein großer Teil des russischen Platinerzes wird in Deutschland verarbeitet, doch ist die direkte Einfuhr aus Rußland infolge der Wirksamkeit der Compagnie Industrielle du Platin in Paris geringer geworden

[1]) Amerik. Patent 825 056 v. 5. Juli 1906. — [2]) Engl. Patent 10 869 v. 24. Mai 1905. — [3]) Teknisk Tidskrift **36**, 127 (1906). Zur elektrolytischen Fällung des Nickels aus der Nickelchloridlösung wird das Thum-Verfahren angewendet, doch soll dasselbe demnächst zu Copper Cliff durch das Verfahren von Brown ersetzt werden [The Brass World an Platers Guide **1**, 379 (1905)]. — [4]) D. R.-P. 177 965 v. 29. Juni 1905 u. engl. Patent 13 350 v. 28. Juni 1906. — [5]) Metallurgie **3**, 596 (1906). — [6]) Eng. and Mining Journ. **83**, 1040 (1907). — [7]) Ber. d. Handelskammer zu Hanau [Chem.-Ztg. **31**, 122 (1907)]. — [8]) Siehe dieses Jahrb. XIII, S. 322 (1903); Chem.-Ztg. **30**, 890, 1027 (1906).

und dafür die indirekte Einfuhr aus Frankreich gestiegen [1]. Für die deutsche Platinindustrie wird ein Ausfuhrverbot für rohes Platin, das zurzeit im russischen Ministerium erwogen wird, von einschneidender Bedeutung sein [2].

Einen ausführlichen Bericht über die bisherige Preisgestaltung, das Vorkommen und die Gewinnungsmethoden des Platins hat F. W. Horton [3]) veröffentlicht. Nächst Rußland, das 95 Proz. des gesamten Platins produziert, kommen die Vereinigten Staaten von Nordamerika in Betracht, wo infolge der erschöpfenden Untersuchungen der black sands von dem U. S. Geological Survey der Platinbergbau ein beständiger Industriezweig geworden ist. In den meisten Fällen werden die Platinmetalle als Nebenprodukt beim Abbau der amerikanischen Goldseifen gewonnen, namentlich dort, wo die Kiessande aus Peridotiten stammen. So wird z. B. in den Schwarzsandrückständen der Goldwäscherei des Yukon nach Day [4]) Platin und Osmium-Iridium gefunden, das durch Aufbereitung in Wilfley-, Pinder- oder Christianherden zu gewinnen ist.

Die Orford Copper Co. in New Jersey gewinnt Palladium aus dem aus Sudbury-Erzen hergestellten Kupfernickelstein der Canadian Copper Co. Die genannten Erze enthalten $^1/_{10}$ bis 1 Unze Palladium pro 1 t Roherz [5]).

Quecksilber.

Die Weltproduktion für 1905 betrug 3300 metrische Tonnen [6]) und hat demnach infolge der mangelnden Nachfrage weiter abgenommen. In Amerika wurden im Jahre 1906 nur 930 t und in Rußland 250 t Quecksilber gewonnen [7]). Überhaupt geht in Rußland das Quecksilbergeschäft von Jahr zu Jahr zurück, und es kommt nur noch die Nikitowsche Erzlagerstätte in Betracht, die von der Firma Quecksilberindustrie A. Auerbach u. Co. ausgebeutet wird.

Über die Quecksilberablagerungen in Oregon berichtet B. A. Wendenborn [8]). Den hier vorkommenden Zinnober fanden zuerst Goldwäscher und wird das Erz seit 1901 bergmännisch gewonnen. Die größte Bedeutung hat der Black Butte-Quecksilberdistrikt mit seinem mächtigen Gangzug der Zinnober führenden Breccie, der bei einer Breite von 400 Fuß eine Mächtigkeit von 7 bis 20 Fuß aufweist. Da die alten Quecksilbergruben immer weniger Metall zu liefern imstande sind, so werden auch ärmere Erze verhüttet,

---

[1]) Chem.-Ztg. 30, 961 (1906). — [2]) Ibid., S. 669. — [3]) Ibid., S. 1268, 1309. — [4]) Ibid., S. 1245. — [5]) Ibid., S. 791. — [6]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 1907, S. 19. — [7]) Nachrichten für Handel und Industrie vom 22. Februar 1907, S. 4. — [8]) Berg- u. Hüttenm. Rundsch. 2, 185 (1906).

wie diejenigen am Avalaberge in Serbien, deren Entstehung und Abbauwürdigkeit Fischer beschreibt [1]). Die Erze von El Moral in dem Mascotabezirk in Mexiko, die in bezug auf Mächtigkeit zu den bedeutendsten der Welt gehören, werden in einem neuen Ofen verhüttet, der von R. Scott konstruiert und gegen Ende 1906 in Betrieb genommen worden ist [2]). Zur Verhüttung der kalifornischen Quecksilbererze verwendet man den von W. B. Dennis angegebenen Röstofen, dessen Vorteile nach K. Pietrusky [3]) hauptsächlich darin bestehen, daß ein rußfreies Quecksilber gewonnen wird. — Die geschichtliche Entwickelung, die Erzlagerstätten, die verschiedenen Röstöfen und Kondensatoren behandelte V. Spirek [4]) in einem Vortrage auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom.

Bei der Berechnung der Kosten für die Produktion des Quecksilbers auf den verschiedenen Gruben hat sich herausgestellt, daß durchschnittlich 16 M. Unkosten auf 1 t Erz zu rechnen sind, daß dagegen in Almaden zu demselben Zweck 117 M. gebraucht werden [5]).

Silber.

Die Weltproduktion an Silber betrug 5 426 500 kg für das Jahr 1905 und hat demnach gegen das Vorjahr um $4^1/_2$ Proz. abgenommen [6]). In den Vereinigten Staaten [7]) wurden 1 785 014 kg und in Deutschland [8]) 393 442 kg im Jahre 1906 gewonnen. Der größte deutsche Silberproduzent ist die Mansfelder Gewerkschaft mit 100 123 kg, und erst an zweiter Stelle folgt das Königl. Oberhüttenamt Freiberg [9]). Durch die stetigen Silberankäufe der amerikanischen Münze stieg der Preis für dieses Metall im Laufe des Jahres 1906 allmählich auf $33^1/_8$ d, um dann bis Ende des Jahres wieder auf $32^3/_8$ d zu fallen [10]).

Die reichsten Silbererze werden im Bergbezirk Kobalt in der kanadischen Provinz Ontario gewonnen; sie enthalten 4 bis 5 Proz. Silber, 6 bis 8 Proz. Kobalt, 3 bis 4 Proz. Nickel und 30 bis 35 Proz. Arsen [11]). Der Bezirk besitzt nach F. J. Frank [12]) bereits 20 Minen, die das geförderte Erz nach New York versenden. Über den großen Reichtum der etwa 330 Meilen nördlich der Stadt Toronto gelegenen Lagerstätte gibt ein Bericht von J. A. Macdonald [13])

---

[1]) Zeitschr. f. prakt. Geol. 12, 245—256 (1906). — [2]) Chem.-Ztg. 31, 106 (1907). — [3]) Metallurgie 2, 501 (1905). — [4]) Chem.-Ztg. 30, 452 (1906). — [5]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 635 (1906). — [6]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 1907, S. 21. — [7]) Glückauf 43, 259 (1907). — [8]) Ibid., S. 410. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 631 (1907). — [10]) Deutsche Bergwerksztg. v. 16. Januar 1907. — [11]) Nachrichten f. Handel u. Industrie 59, 3 (1906). — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 211 (1907). — [13]) The Engin. Magazine 31, 406 (1906).

Auskunft, nach welchem im Jahre 1905 für 8 Mill. Mark Erze gefördert wurden. Auch in den Bleiglanzablagerungen längs der Küste des Lake Superior findet sich Silber, dessen Menge 25 bis 300 Unzen (à 31,103 g) pro 1 t Erz beträgt[1]). — Reiche Silbergolderze hat die Taviche Mining Co. auf ihren Ländern in der Nähe der San Carlos- und Providencia-Minen in Mexiko entdeckt und gibt an, daß der Edelmetallgehalt der Erze 10 kg Silber und 150 g Gold pro 1 t beträgt[2]).

Die Theorie der Amalgamationsprozesse, die bereits F. W. Hinrichsen und T. Watanabe aufzuklären versucht haben, hat auch R. Vondráček[3]) beschäftigt, wodurch die Resultate der genannten Forscher vollständig bestätigt wurden[4]). — Über die praktische Ausführung des Francke-Tina-Prozesses auf der Anlage San Ignacio in Caylloma, Südamerika, berichtet A. Fox[5]). Die sich dort am östlichen Abhange der Anden findenden Erze werden in einem Pochwerk zerkleinert, mit 5 Proz. Salz geröstet, wodurch 70 Proz. des Silbers in Chlorid übergeführt werden, und letzteres amalgamiert. Nach dem Abtreiben des Quecksilbers hinterbleibt ein Silber mit 993 Feingehalt, das in 100 Pfd. schwere Barren gegossen wird. — Die Cyanidlaugerei von Silbererzen hat im Berichtsjahre weitere Fortschritte gemacht und ist für die Erze der alten Silberminen von Guanajuata in Mexiko eingeführt worden, wo seit einigen Jahrhunderten der Patioprozeß in Anwendung stand. Bei letzterem Verfahren wurden nach J. W. Richards[6]) nur 90 Proz. des Silbers und 20 bis 40 Proz. vom Golde gewonnen. Nach dem Aufbereiten der Erze auf Wilfley-Herden werden die Sande und Schlämme der Cyanidlaugerei unterworfen, wodurch sich die Goldausbeute auf 90 Proz. erhöht bei einem Silberausbringen von 85 Proz. Auch für die Abgänge der silberreichen oxydischen Bleierze auf der Winters-Grube in Nevada ist das Cyanidverfahren eingeführt worden. Der Edelmetallgehalt dieser Abgänge beträgt nach E. J. Sweetland 230 g Silber neben 1,60 M. Gold pro 1 t und wird mit einer 0,1 proz. Cyanidlauge gewonnen, die ein Silberausbringen von 57 Proz. ermöglicht[7]). An Stelle des Kaliumcyanids empfiehlt F. J. Hobson die Anwendung alkalischer Lösungen von Kaliumquecksilbercyanid[8]) oder einer Lösung, die neben Kaliumcyanid noch Ferrokaliumcyanid und Quecksilberchlorid[9]) enthält.

---

[1]) Chem.-Ztg. 30, 791 (1906). — [2]) Ibid. 31, 106 (1907). — [3]) Revue universelle des Mines 13, 105 (1906). — [4]) Siehe dieses Jahrb. XV, S. 341 (1906). — [5]) Proc. of the Inst. of Civil Eng. 163, 324 (1906). — [6]) Electrochem. and Metallurgical Ind. 4, 345 (1906). — [7]) Eng. and Mining Journ. 82, 342 (1906). — [8]) Amerik. Patent 828287 v. 7. August 1906; engl. Patent 17310 v. 26. August 1905. — [9]) Amerik. Patent 828288 v. 7. August 1906.

Zur Verarbeitung der Tonopaherze hat M. Vaygouny[1]) zwei elektrochemische Verfahren angegeben, die in der Anwendung von salzsauren Eisenchloridlösungen oder konzentrierten und mit Persulfaten versetzten Kochsalzlösungen beruhen. Das Silberausbringen soll in beiden Fällen 95 Proz. betragen, und die Ausfällung der Edelmetalle aus den Laugen geht ohne Schwierigkeiten vor sich.

Aus den von K. Friedrich[2]) entworfenen Schmelzdiagrammen für das System Blei-Silber ergibt sich in Übereinstimmung mit der Praxis des Pattinsonprozesses, daß sich aus Blei-Silberlegierungen mit weniger als 2,5 Proz. Silber zunächst Blei ausscheidet. Über die Schmelzdiagramme der Silber-Arsen- und Silber-Schwefelsilberlegierungen berichten K. Friedrich und A. Leroux[3]).

Zink.

Die Zinkerzeugung der Welt im Jahre 1906 betrug 699312 metrische Tonnen und ist gegen das Vorjahr um 6,4 Proz. gestiegen[4]). An der Spitze der Zink produzierenden Länder steht Deutschland mit 205691 metrischen Tonnen[5]), die 29 Proz. des gesamten Weltbedarfs ausmachen, so daß die Bestrebungen, in Berlin eine Zinkbörse einzurichten, ihre Berechtigung haben[6]). Deutschland folgen in der Zinkgewinnung die Vereinigten Staaten mit 199385 und Belgien mit 152461 t. Zink ist das einzige Metall, das keine wesentliche Preisbesserung gegen das Vorjahr aufzuweisen hat, da für 100 kg schlesisches Zink frei Waggon Hüttenstation durchschnittlich 50 bis 54 M. gezahlt wurden[7]).

Eine der bedeutendsten Bergwerksindustrien verspricht der Zinkerzbergbau bei Magdalena in New Mexico zu werden. Das hier vorkommende Zinkerz ist hauptsächlich Zinkspat, der in großen Mengen im Kalkstein vorkommt[8]) und 34 Proz. Zink enthält. Über den Abbau der Zinkerze im Joplinbergbezirk berichtet Ch. Guengerich[9]) und Watson[10]) über die Blei-Zinkerze des Virginia-Tennessee-Distriktes. Hier ist auch ein neues Zinkfeld entdeckt worden, das von der East Tennessee Mining & Development Co. ausgebeutet werden wird[11]). Als eine Folge der lebhaften Nachfrage nach Zinkerzen macht sich das Bestreben geltend,

[1]) Electrochem. and Metallurgical Ind. 4, 316 (1906). — [2]) Metallurgie 3, 396 (1906). — [3]) Ibid., S. 192 u. 361 (1906). — [4]) Nach der Statistik von Henry Merton u. Co. [Glückauf 43, 172 (1907)]. — [5]) Glückauf 43, 410 (1907). — [6]) Deutsche Bergwerksztg. v. 20. Januar u. 6. Februar 1907. — [7]) Glückauf 43, 172 (1907); Deutsche Bergwerksztg. v. 12. u. 16. Januar 1907. — [8]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 87 (1906). — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 244 (1907). — [10]) Bull. Amer. Inst. v. März 1907, S. 139 u. 197. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 292 (1907).

auch arme Zinkerze durch entsprechende Aufbereitung verhüttungsfähig zu machen. In Oberschlesien hat das Blei- und Zinkerzbergwerk kons. Bleicharley zu diesem Zwecke außer einer Galmei- und Blendewäsche auch eine Trockenseparation in Betrieb, mit deren Hilfe der feine Blendestaub, der früher meist in der Wäsche verloren ging, gewonnen wird [1]. Von hoher technischer Bedeutung ist die Aufbereitung der Broken-Hill-Zinkerze in Australien, die bis zu 20 Proz. Blei, 29 Proz. Zink und 500 g Silber pro Tonne Erz enthalten [2]. W. R. Ingalls [3] beschreibt die zur Aufbereitung dieser Erze dienenden sogenannten Schwebeverfahren, die man auch in Marion, Kentucky, einzuführen versucht hat. Das Wesentliche dieser Verfahren besteht darin, daß die zerkleinerten Erze in ein Bad eingetragen werden, in welchem die schwereren Teile infolge anhängender Gasblasen nach oben steigen und abgeführt werden. Hierher gehört der Potterprozeß, der eine 2 proz. Säure als Bad verwendet, der Delpratprozeß mit einer Kochsalz-, früher Natriumsulfatlösung und das Verfahren von De Bavay, der Kohlensäure (Essengase) in die mit Wasser beschickten Spitzkästen einleitet. Über den Potterprozeß sind durch L. Queneau verläßliche Zahlen bekannt geworden, die E. Walker [4] bespricht und dann mitteilt, daß die Zinc Corporation zwei Aufbereitungsanlagen System Potter fertig gestellt hat. Auch D. Clark [5] berichtet über die Ausführung dieses Verfahrens, das über 90 Proz. des Zinks auszubringen ermöglicht. Beim Delpratprozeß verwendet man zweckmäßiger eine mit 2 Proz. Schwefelsäure angesäuerte Kochsalzlösung [6], die zunächst nach D. Clark in die blinde Spitze der mit zwei Spitzen versehenen Spitzkästen eingeleitet wird. Das Verfahren nach De Bavay wird auf einem Transportband ausgeführt und die Operation zwei- bis dreimal wiederholt, wobei sehr reiche Konzentrate erhalten werden sollen. Die kleine Anlage auf der North Mine arbeitet nach diesem Verfahren, das die Wiedergewinnung des gesamten Zinks und 75 Proz. des Bleis und Silbers gestattet [7]. Ferner berichtet D. Clark [8] über den Granulationsprozeß auf der Central Mine, der besonders für Schlämme sehr geeignet ist und darin besteht, daß dieselben in Spitzkästen mit Öl enthaltender Schwefelsäure behandelt werden. Huntington [9] hat Versuche zur Erklärung der Bildung der Gasblasen an den Erzteilchen bei den vorstehenden Verfahren gemacht. — Zur Aufbereitung von pyritreicher Zinkblende sind in Wisconsin Versuche mit Rowley-Röstöfen und nachfolgender magnetischer Scheidung

[1]) Glückauf 43, 203 (1907). — [2]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 148 (1906). — [3]) Eng. and Mining Journ. 82, 1113 (1906). — [4]) Ibid., S. 826 (1906). — [5]) Ibid., S. 906 (1906). — [6]) Österreich. Patent 25653 v. 1. Mai 1906. — [7]) Eng. and Mining Journ. 82, 345 (1906). — [8]) Ibid., S. 906 (1906). — [9]) Ibid. 81, 314 (1906).

gemacht worden, die ein gutes Resultat ergaben [1]). Untersuchungen über Blenderöstung hat J. Krutwig [2]) veröffentlicht. Er fand, daß die Zersetzung der Zinkblende bei 450° C und des gefällten Schwefelzinks bei 327° C beginnt. F. A. Doeltz und C. A. Graumann [3]) bestimmten die Flüchtigkeit der Zinkblende und fanden, daß merkliche Mengen Schwefelzink erst bei 1200° im Stickstoffstrome sublimierten. Sie fanden ferner [4]), daß, wie schon H. O. Hofman [5]) erwähnt, beim Rösten der Blende oberhalb von 700° C eine schnelle Zerlegung des gebildeten Zinksulfats eintritt. F. O. Doeltz [6]) untersuchte das Verhalten des Zinkoxyds bei höheren Temperaturen und fand, daß eine Verflüchtigung von Zinkoxyd beim Rösten der Zinkblende nicht zu befürchten ist. — Ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff röstet die Maschinenbauanstalt Humboldt bei Kalk die Blende, indem sie die heißen Abgase anderer Öfen verwendet [7]). — Eine neue Blenderösthütte ist von den Hohenlohewerken bei Eichenau errichtet worden und besteht aus sechs Doppelöfen mit einer täglichen Produktion von 800 bis 900 t Blende [8]).

Aus seinen Versuchen über die Verarbeitung von Blenden mit kalkhaltiger Gangart folgert L. Bisschopinck [9]), daß die allgemeine Ansicht von der Umsetzung $CaS + ZnO = ZnS + CaO$ nicht richtig sei, und daß ein ungenügendes Ausbringen von Zink aus solchen Erzen meist auf einen Wärmemangel zurückzuführen ist. Zur Verarbeitung von zinkhaltigem Gut aus Hüttenrückständen sollen dieselben nach G. Stolzenwald [10]) mit armen Zinkerzen in Fortschaufelungsöfen erhitzt werden, wobei sich Zinkdämpfe entwickeln, die in der hinteren Ofenregion als Zinkoxyd sich kondensieren. — Zur Herstellung von Zinkretorten empfiehlt A. Queneau [11]) ein Verfahren, bei welchem die Retorten aus feuerfestem Material mit einer Zwischenschicht von Graphit hergestellt werden.

Den schlesischen Zinkhüttenbetrieb beschreiben G. Scholl [12]) und A. Rzehulka [13]), während F. Meyer [14]) und L. Watson [15]) über amerikanische Zinkhütten berichten.

Zur Lösung des Problems der Gewinnung von Zink im Schachtofen haben H. Mehner [16]) und J. Armstrong [17]) Verfahren angegeben, doch ist es fraglich, ob auf diese Weise gute Ergebnisse

[1]) Eng. and Mining Journ. 82, 1008 (1906). — [2]) Ibid. 81, 895 (1906). — [3]) Metallurgie 3, 442 (1906). — [4]) Ibid., S. 445 (1906). — [5]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 35, 811 (1905). — [6]) Metallurgie 3, 212 u. 233 (1906). — [7]) D. R.-P. 172586 v. 20. Mai 1903. — [8]) Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 2, 326 (1906). — [9]) Metallurgie 3, 726 (1906). — [10]) Kohle und Erz, Nr. 5, S. 198 (1907). — [11]) Eng. and Mining Journ. 82, 677 (1906). — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 534 (1906). — [13]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 133 (1906). — [14]) Metallurgie 3, 248 (1906). — [15]) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1906, S. 198. — [16]) D. R.-P. 169612 v. 1. Jan. 1904. — [17]) Amer. Patent 830283 v. 20. September 1905.

zu erzielen sind. Größere Versuche hat E. M. Johnson[1]) in einem Schachtofen auf dem Cherohee Lanyon Smelter in Kansas mit Zinkmuffelrückständen angestellt, ohne jedoch günstige Resultate zu erzielen.

Zur Verarbeitung von Zinkerzen auf nassem Wege hat die Zinkgewinnungsgesellschaft in Berlin[2]) zwei sehr komplizierte Verfahren angegeben, nach welchen Magnesiumsulfat enthaltende Zinklaugen mit Hilfe von Kalkmilch auf Zinkoxyd verarbeitet werden sollen. Zum Auslaugen des Zinkoxyds aus gerösteten Erzen verwendet A. Cunnington[3]) Zinkchloridlauge, und A. Betts[4]) laugt geröstete Zinkerze mit Schwefelsäure aus, um die Lauge mit Hilfe einer unlöslichen Anode und einer Kathode aus Quecksilber zu elektrolysieren. Nach V. Engelhardt[5]) eignen sich zur Elektrolyse von Zinksulfatlaugen Platinanoden, an denen ein 20 bis 50mal stärkerer Strom zur Anwendung gelangt als an der Kathode.

Zur Gewinnung von Zink im elektrischen Ofen hat G. Gin[6]) ein Patent genommen, doch scheint nach W. R. Ingalls[7]), wie aus dem Berichte der kanadischen Zinkkommission hervorgeht, ein elektrisches Verschmelzen von Zinkerzen zunächst noch wenig Aussicht auf Erfolg zu haben.

---

[1]) Eng. and Mining Journ. 81, 318 (1906). — [2]) D. R.-P. 169139 vom 24. Mai 1905 und 171962 v. 3. September 1905. — [3]) D. R.-P. 173209 vom 28. Juni 1904. — [4]) Amer. Patent 791401 v. 30. Mai 1905. — [5]) Amer. Patent 831843 v. 25. September 1906. — [6]) D. R.-P. 169208 v. 2. August 1902. — [7]) Chem.-Ztg. 30, 1216 (1906).

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

38*

L.

M.

N.

S.

T.

U.

V.

W.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Ankündigungen empfehlenswerter Firmen

im

Jahrbuch der Chemie

herausgegeben von

Prof. Dr. Richard Meyer

16. Jahrgang

1906

Alphabetisches Verzeichnis der Inserenten.